Matematicamente.it

Chimica C³

Manuale di chimica per la scuola secondaria di secondo grado

ISBN 9788896354568

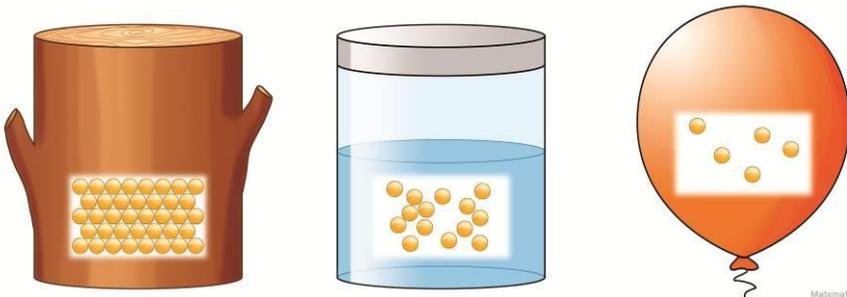
Presentazione

Questo ebook fa parte di una collana di ebook con licenza Creative Commons per la scuola. Il titolo Chimica C^3 vuole indicare che il progetto è stato realizzato in modalità Collaborativa e con licenza Creative Commons, da cui le tre "C" del titolo. Non vuole essere un trattato completo sull'argomento ma una sintesi sulla quale l'insegnante può basare la sua lezione, indicando poi altre fonti per gli approfondimenti. Lo studente può consultarlo come riferimento essenziale da cui partire per approfondire. In sostanza l'idea è stata quella di indicare il nocciolo essenziale della disciplina, nocciolo largamente condiviso dagli insegnanti. La licenza Creative Commons scelta permette non solo di fruire liberamente l'ebook ma anche di modificarlo e personalizzarlo secondo le esigenze dell'insegnante e della classe. Chiunque può contribuire a migliorare questo ebook, segnalando integrazioni, modifiche e sviste al coordinatore del progetto antoniobernardo@matematicamente.it.

INDICE

1. La mole e i modelli atomici

1.1 La materia

La chimica è la scienza che si occupa delle proprietà della materia e in particolare delle trasformazioni che la riguardano. Ma cos'è la **materia**? La materia è tutto ciò che ci circonda, che possiede una massa e occupa uno spazio: l'acqua, il tavolo, l'aria contenuta in una stanza o in un pallone.
La **massa** è la quantità di materia posseduta da un corpo ed è misurabile con la bilancia. Il peso invece è una forza. Quando pesiamo un corpo non misuriamo la sua massa ma la forza con la quale esso viene attratto dalla Terra. Anche se entrambe presentano la stessa unità di misura, il peso dipende dall'accelerazione di gravità *g*. Pertanto mentre un corpo in qualsiasi punto dell'Universo possiede la stessa massa non si può dire lo stesso per il peso. Sulla Luna, l'accelerazione di gravità è minore rispetto a quella che c'è sulla Terra, pertanto anche il peso è minore.
Ad esempio, un astronauta sulla Terra pesa 60 Kg, sulla Luna peserà circa 10 Kg, in quanto sulla Luna l'accelerazione di gravità è 1/6 rispetto a quella della Terra (g=9,8 m/s^2), ma la sua massa non è cambiata. La relazione che lega la massa all'accelerazione di gravità è $p = m \cdot g$.
La materia è costituita da particelle (atomi, molecole, ioni) tenute insieme da una forza detta **forza di coesione** che può essere forte o debole a seconda dello stato di aggregazione della materia, che può essere **solido**, **liquido** o **gassoso**.

Particelle costituenti i tre stati di aggregazione della materia

Attraverso la somministrazione o la sottrazione di energia termica abbiamo cambiamenti dello stato della materia che non comportano però cambiamenti di natura chimica.

La chimica è una scienza sperimentale e richiede la misurazione dei fenomeni osservati utilizzando unità di misura appropriate. Le grandezze sono delle proprietà che si possono misurare prendendo come riferimento una grandezza campione ovvero l'unità di misura.
Possono essere fondamentali o derivate: quelle fondamentali sono indipendenti da altre grandezze, come la lunghezza, la massa, la temperatura; quelle derivate dipendono da altre grandezze come la velocità che si misura come spazio/tempo, cioè dipende sia dallo spazio che dal tempo.
La Conferenza Internazionale dei Pesi e delle Misure, ha stabilito le unità di misura di sette grandezze fondamentali che sono riportate nel Sistema Internazionale (S.I.), da queste è possibile ottenere le unità di misura di tutte le altre grandezze:

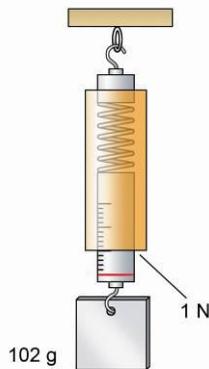
Tabella delle grandezze fisiche fondamentali del Sistema Internazionale		
nome	**Unità di misura**	**Simbolo**
Lunghezza	metro	m
Tempo	Secondo	s
Massa	Kilogrammo	kg
Temperatura	Kelvin	K
Intensità di corrente elettrica	Ampere	A
Intensità luminosa	Candela	cd
Quantità di sostanza	mole	mol

Di seguito vengono approfondite solo alcune delle grandezze fondamentali e derivate, quelle maggiormente utilizzate dai chimici.

La lunghezza

La lunghezza è la distanza tra due punti, l'unità di misura è il **metro**, definito come lo spazio percorso nel vuoto dalla luce in un intervallo di tempo pari a 1/299792458 secondi. In chimica molto spesso si utilizzano multipli e sottomultipli del metro in quanto è necessario misurare distanze molto grandi o molto piccole, come quelle interatomiche o intermolecolari che vengono misurate in **angstrom** (Å) (pronuncia: *ˈɔŋstrœm*), dal nome del fisico svedese Anders Jonas Ångström, che corrisponde a 10^{-10}m, oppure il diametro di una cellula che viene misurato in micron 10^{-6}m, entrambe sottomultipli del metro.

La massa e il peso

La differenza tra queste due grandezze è stata spiegata precedentemente. L'unità di misura della massa è il **chilogrammo**; alcuni multipli sono il quintale e la tonnellata, alcuni sottomultipli sono l'ettogrammo, il grammo e il milligrammo. L'unità di misura del peso è il **newton** (N) che è l'unità di misura delle forze in generale e quindi anche della forza peso. Lo strumento utilizzato per misurare la massa è la bilancia mentre quello per misurare il peso è il **dinamometro**.

Bilancia a due piatti e dinamometro

Volume

Il volume rappresenta lo spazio occupato da un corpo. L'unità di misura è il metro cubo m^3, anche se in laboratorio vengono utilizzati i sottomultipli come il dm^3 che rappresenta il volume occupato da 1Kg di acqua alla temperatura di 4 °C, oppure il millilitro ml che equivale a un centimetro cubo cm^3.
La maggior parte degli strumenti utilizzati in laboratorio è tarata in millilitri come il cilindro graduato, il pallone tarato, la pipetta tarata e la buretta graduata. Il volume varia in relazione alla temperatura e alla pressione. I gas, ad esempio, proprio in seguito a variazione di tali parametri, si dilatano o si comprimono mentre i solidi ed i liquidi anche essendo incompressibili subiscono piccole variazioni del proprio volume.

Densità

La densità di una sostanza rappresenta il rapporto tra la sua massa e il suo volume, $d = m/v$, pertanto variazioni di temperatura e pressione causano variazioni del volume e di conseguenza variazioni di densità. L'unità di misura è il g/cm^3. Non deve essere confusa con il peso specifico di una sostanza che invece rappresenta il rapporto tra il suo peso e il suo volume.

La temperatura e il calore

Il calore e la temperatura sono due grandezze fisiche distinte. Se mettiamo a contatto due corpi con differenti valori di temperatura vedremo che dopo un po' la temperatura del corpo più caldo diminuirà mentre quella del corpo più freddo si innalzerà fino al raggiungimento dell'equilibrio termico. Ciò che si trasferisce da un corpo all'altro è l'**energia termica** ovvero il calore.
Il calore quindi è una forma di energia. L'unità di misura è la **caloria** *cal* definita come la quantità di calore necessaria per innalzare di 1 °C (da 14,5 a 15,5 °C) 1g di acqua distillata, alla pressione di una atmosfera.
Molto spesso vengono utilizzati suoi multipli come la chilocaloria *Kcal* che corrisponde a 1000 calorie. Lo strumento utilizzato per misurare il calore è il **calorimetro**.

La temperatura è la tendenza del calore a trasferirsi da un corpo all'altro, l'unità di misura è il grado centigrado o grado Celsius (°C). Lo strumento utilizzato per misurare la temperatura è il **termometro** che sfrutta la capacità di una sostanza contenuta al suo interno (generalmente mercurio) di dilatarsi quando viene a contatto con un corpo più caldo di cui si vuole conoscere la temperatura.
La scala centigrada ha come riferimenti il punto di fusione del ghiaccio (0 °C) e il punto di ebollizione dell'acqua (100 °C). Oltre alla scala centigrada si utilizza la scala kelvin (K), dal nome dal fisico e ingegnere irlandese William Thomson, nominato barone con il nome di Lord Kelvin, che pone come temperatura di fusione del ghiaccio 273,15 K mentre quella di ebollizione dell'acqua 373,15 K. La relazione che consente di passare dalla scala centigrada a quella Kelvin è:

$$K = °C + 273{,}15$$

1.2 La mole

Un campione di materia, anche piccolo, conterrà un gran numero di particelle (atomi, molecole, ioni). Per poter confrontare la quantità di sostanze differenti si deve utilizzare un'unità che indichi un numero molto alto di particelle, questa unità è la **mole** che può essere usata non solo per gli atomi ma anche per molecole, elettroni e ioni.
Nel Sistema Internazionale di misura essa rappresenta l'unità di sostanza e viene indicata col simbolo **mol (n)**, la definizione è la seguente: *la mole è la quantità di sostanza contenente tante particelle elementari quanti sono gli atomi che si trovano in 12,0 grammi di carbonio-12.*
È importante specificare sempre a quale entità si fa riferimento: atomi, ioni, molecole, ecc. Se l'entità non viene specificata vuol dire che si fa riferimento ad una mole di molecole.
La mole contiene un numero noto di particelle elementari, $6{,}023 \times 10^{23}$ detto **numero di Avogadro** in onore dello scienziato italiano Amedeo Avogadro.
Nel SI (Sistema Internazionale) la **massa molare** di una sostanza è una quantità espressa in grammi/mol che è numericamente uguale alla massa molecolare o atomica della sostanza considerata.

È possibile calcolare il numero di moli presenti in una determinata quantità di sostanza, se si conosce la quantità della sostanza in grammi e si divide per la sua massa molare.
Se si vuole conoscere il numero di moli contenute in 22 g di azoto (N) dobbiamo svolgere la seguente operazione:

moli = massa in grammi dell'elemento/ massa molare

Massa molare N = 14 g/mol, corrisponde cioè alla massa atomica dell'azoto.

$$\text{moli} = \frac{22g}{14g/mol} = 1{,}57mol$$

Per calcolare il numero di moli di un composto si utilizza la seguente formula:

n. moli = massa in grammi del composto/massa molare

Se vogliamo conoscere il numero di moli presenti in 153g di acido nitrico (HNO_3) calcoliamo:

$$\text{moli} = \frac{153g}{63g/mol} = 2{,}42moli$$

Dalle precedenti relazioni è possibile ricavare i grammi di una sostanza conoscendo il numero di moli della sostanza e la sua massa molare.
Per sapere quanti grammi sono contenuti in 1,4 moli di alluminio (Al) si procederà nel modo seguente:

grammi di Al= n. moli×massa molare=1,4 mol×26,98 g/mol=37,7 g

Strettamente collegato al concetto di mole è quello di volume molare per il quale: una mole di un qualsiasi gas, in condizioni standard **(STP)**, alla temperatura di 0°C e alla pressione di 1 atm, occupa il volume di 22,4 litri, detto **volume molare**.
Standard Temperature and Pressure cioè **STP** equivalgono a 0°C di temperatura e 1 atm di pressione.
Ad esempio, una mole di acqua ha massa 18 grammi e contiene $6{,}02\times10^{23}$ molecole di acqua; una mole di metano pesa 16,043 grammi e contiene $6{,}02\times10^{23}$ molecole, una mole di C-12 pesa 12g e

contiene $6{,}02 \times 10^{23}$ atomi di C-12. Si dovrebbe pensare alla mole non come ad un peso ma come un insieme di particelle, così come si pensa ad un paio, ad una dozzina, un centinaio.

Determinazione di una formula del composto

Un composto è formato da due o più elementi, per determinare la sua formula chimica, ovvero il rapporto numerico tra gli atomi, è necessario conoscere il numero di moli di ciascun elemento.
Se vogliamo conoscere la formula chimica di un composto dobbiamo conoscere la quantità, espressa in grammi, del composto e conoscere esattamente la quantità in grammi di ogni singolo elemento contenuto in quel composto.
Consideriamo che in 68 g di un composto sono contenuti 4g di H e 64 g di O, calcoliamo il numero di moli di ogni elemento ed avremo :

$$\text{moli H} = \frac{4g}{1{,}008g/mol} = 3.96 \text{ mol} \quad \text{si approssima a 4}$$

$$\text{moli O} = \frac{64g}{16g/mol} = 4$$

Si divide ciascun numero di moli ottenuto per il valore più piccolo in modo da stabilire il rapporto minimo tra gli atomi (formula minima) che in questo caso è 4 quindi:

$$H = \frac{4}{4} = 1 \qquad\qquad O = \frac{4}{4} = 1$$

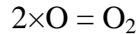
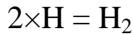
Di conseguenza la formula minima sarà HO.
Per ricavare la formula molecolare è necessario conoscere la sua massa molecolare determinata sperimentalmente, quindi si divide la massa molecolare del composto per la massa della formula minima:

Massa molecolare H_2O_2 = 34

Massa molecolare HO=17

$$\frac{34}{17} = 2$$

Si moltiplica il numero ottenuto per gli indici della formula minima:

$2 \times H = H_2$ $2 \times O = O_2$

La formula del composto sarà H_2O_2

1.3 la teoria atomica

All'inizio del 1800 il chimico inglese John Dalton formulò la teoria atomica della materia nella quale affermava che la materia è costituita da particelle indivisibili. Egli arrivò a tali conclusioni tenendo presenti due leggi fondamentali, quella della **conservazione della massa** (*in una reazione chimica, la massa dei reagenti è uguale alla massa dei prodotti della reazione*), enunciata dal chimico francese Antoine-Laurent de Lavoisier nel 1783 e quella delle **proporzioni definite** (*in un composto, il rapporto tra la massa degli elementi che lo costituiscono è definito e costante*), enunciata dal chimico francese Joseph Louis Proust nel 1799.
A tali leggi ne aggiunse un'altra da lui stesso formulata, la legge delle **proporzioni multiple**, nella quale sostiene che *le masse di un elemento che si combinano con le stesse masse di un altro elemento per dare origine a composti differenti, stanno tra loro in un rapporto di numeri interi e piccoli*. Ad esempio, diverse quantità di massa dell'ossigeno reagiscono con la stessa quantità di massa del carbonio per dare origine a due composti differenti:

- 1g di carbonio reagisce con 1,33g di ossigeno formando 2,33 g di ossido di carbonio
- 1g di carbonio reagisce con 2,66 g di ossigeno, formando 3,66 g di anidride carbonica.

Legge delle proporzioni multiple

Si può osservare che le quantità di ossigeno che si combinano con il carbonio sono una il doppio dell'altra:

$$1{,}33:2{,}66 = 1:2$$

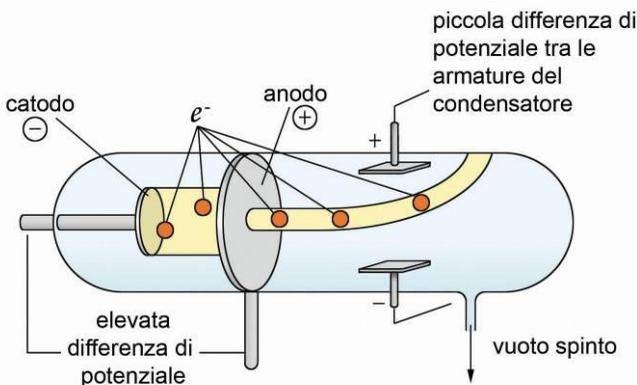
Pertanto qualsiasi quantità di carbonio si prenda, anche quella molto piccola di un atomo, reagirà con l'ossigeno sempre con lo stesso rapporto.

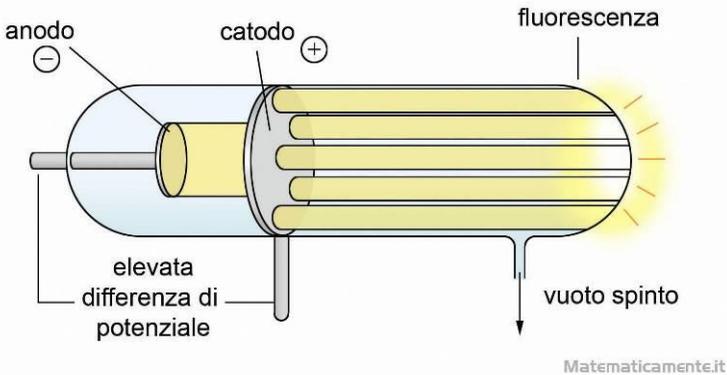
I punti cardine di tale teoria sono:

- La materia è costituita da particelle microscopiche che non sono ulteriormente divisibili, dette atomi.
- Gli atomi di uno stesso elemento possiedono la stessa massa e le stesse proprietà.
- Un composto è dovuto alla combinazione chimica di due o più atomi di elementi diversi.
- Durante una reazione chimica gli atomi non vengono né creati né distrutti, ma si aggregano tra loro in maniera diversa.

- Le reazioni chimiche avvengono tra atomi interi e non tra frazioni di atomi.

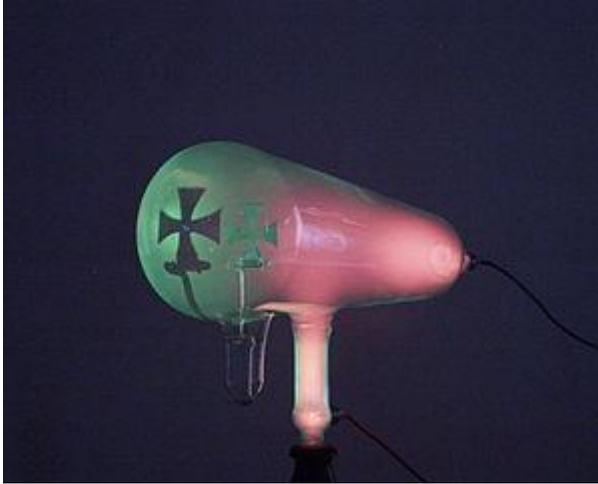
1.4 Le particelle subatomiche

Tuttavia tra la fine del 1800 e l'inizio del 1900 ulteriori scoperte in campo scientifico portarono a modificare parzialmente tale teoria. Infatti si scoprì che gli atomi non erano indivisibili in quanto costituiti da particelle subatomiche: **elettroni**, **protoni** e **neutroni**.
A tale conclusione si giunse dopo aver scoperto l'esistenza di particolari radiazioni nei tubi catodici. Si tratta di tubi di vetro nei quali veniva creato un vuoto spinto e al cui interno erano saldati due elettrodi + e -, detti appunto anodo e catodo, collegati ad un generatore di corrente continua.
Dopo aver provocato una scarica elettrica si osservava una fluorescenza sul vetro opposto al catodo.
Si ritenne responsabile di quest'effetto una radiazione emessa dal catodo (raggio catodico) che si propagava perpendicolarmente indipendentemente dalla posizione dell'anodo.
In altri esperimenti si vide che questi raggi catodici venivano deviati dal polo positivo di un campo elettrico posto lungo il percorso del raggio, comprendendo così che questi sono costituiti da particelle (natura corpuscolare dell'elettrone) e che hanno carica negativa.

Tubo catodico

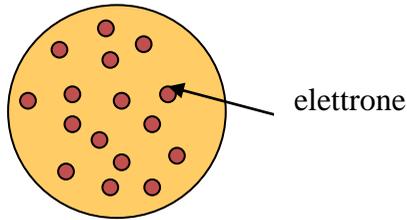
Il fisico tedesco Eugene Goldstein nel 1886, usando sempre un tubo di vetro, ma con catodo forato, si accorse dell'esistenza dei raggi canale (+) che si generavano dall'anodo e che avevano anch'essi la capacità di rendere fluorescente il vetro nella zona opposta all'anodo. Anche questi raggi venivano deviati ma dal polo negativo di un campo elettrico e pertanto dovevano essere costituiti da particelle con carica positiva (protoni).

Tubo catodico

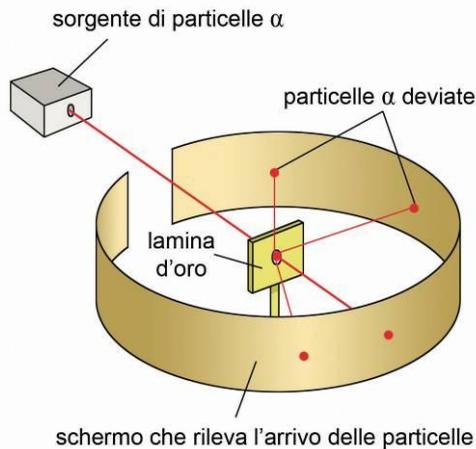
Gli **elettroni**, scoperti dal fisico inglese Joseph J. Thomson nel 1897, vengono rappresentati col simbolo e^-, hanno carica negativa, $-1{,}60 \times 10^{-19}$ coulomb, per convenzione viene attribuita carica elettrica -1. La massa corrisponde a $9{,}11 \times 10^{-31}$ Kg.
Nel nucleo carico positivamente si trovano i **protoni**, rappresentati col simbolo p^+, hanno massa di $1{,}673\times 10^{-27}$ Kg, la carica fu determinata da Thomson e Wilhelm Wien, ed è uguale a quella dell'elettrone ma positiva, quindi $+1{,}60 \times 10^{-19}$ C, per convenzione si attribuisce +1.
Sempre nel nucleo sono presenti anche i **neutroni**, indicati col simbolo n^0 non possiedono carica e presentano all'incirca la stessa massa dei protoni $1{,}675 \times 10^{-27}$ Kg.
In maniera schematica possiamo dire che l'atomo presenta una parte centrale detta nucleo e intorno una zona dove si trovano gli elettroni in continuo movimento.

Particelle subatomiche

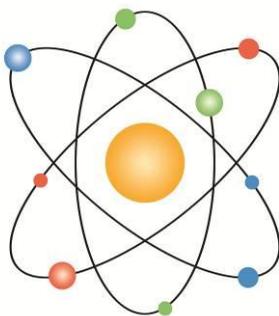
particella	massa	carica	carica relativa
elettrone (e^-)	$9,11\times10^{-31}$ Kg	$-1,60 \times 10^{-19}$ C	-1
neutrone (n^0)	$1,675\times10^{-27}$ Kg	0	0
protone (p^+)	$1,673\times10^{-27}$ Kg	$+1,60 \times 10^{-19}$ C	+1

Tubo catodico: I raggi catodici potevano essere arrestati dalla sagoma della croce di Malta posta sul loro cammino e ne proiettavano l'ombra sulla parete di vetro.

1.5 I modelli atomici di Thomson e Rutherford

In seguito alla scoperta delle particelle atomiche, il modello daltoniano di atomo indivisibile non poteva essere accettato e il fisico inglese Joseph J. Thomson nel 1903 propose una nuova struttura atomica. Immaginò l'atomo come una sfera carica positivamente al cui interno si trovavano sparsi in maniera casuale gli elettroni. Fu chiamato **modello a panettone**, immaginando l'atomo come un panettone e gli elettroni al suo interno come l'uvetta.

Schema dell'atomo di Thomson

Questo modello fu messo in discussione da un allievo di Thomson, Ernest Rutherford, che nel 1910 nel corso di un esperimento osservò su uno schermo fluorescente come un fascio di particelle $\boldsymbol{\alpha}^{++}$ (formate da due protoni e due neutroni) attraversasse una sottilissima lamina d'oro; la maggior parte di esse riusciva ad attraversare la lamina, ma un piccolo numero veniva deviato.

Esperimento di Rutherford

La deviazione di alcune particelle fece supporre a Rutherford che la carica positiva fosse presente al centro, quindi le particelle α arrivando in quest'area dell'atomo, subivano la repulsione elettrica e venivano deviate. Quelle che non colpivano il nucleo proseguivano perché, in questo spazio, sono presenti gli elettroni che non interferivano con le particelle α in quanto si muovono su orbite poste tra loro a 'enormi' distanze dal nucleo.

Rutherford ipotizzò un modello **atomico planetario** in cui la carica positiva dovuta ai protoni e quindi la massa quasi totale dell'atomo sono localizzate al centro, nel nucleo, e attorno al nucleo ruotano su orbite circolari, gli elettroni proprio come i pianeti attorno al Sole. Inoltre ipotizzò la presenza di particelle neutre a cui J. Chadwick, venti anni dopo (1932), diede il nome di neutroni. Rutherford, con il suo modello atomico non riuscì a spiegare come all'interno del nucleo, particelle con uguale carica (protoni) non si respingessero e come gli elettroni che ruotano intorno al nucleo non finissero per cadere su di esso considerata la perdita di energia dovuta al loro movimento. Tali problemi verranno affrontati e risolti con altri modelli atomici proposti da altri scienziati.

Modello atomico planetario, nucleo al centro, elettroni sulle orbite

1.6 Il numero delle particelle negli atomi

Dal momento che negli atomi, gli elettroni, i neutroni e i protoni risultano essere tutti uguali, la differenza nei diversi elementi è dovuta al numero di queste particelle.

Il **numero atomico** indicato con **Z**, rappresenta il *numero di protoni contenuti nel nucleo di un atomo*. Poiché un atomo è privo di carica il numero dei protoni è uguale al numero degli elettroni, quindi il numero atomico indica sia il numero di protoni che di elettroni. Esso viene rappresentato nel simbolo dell'elemento in basso a sinistra come mostrato nell'esempio in basso.

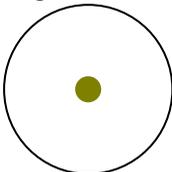
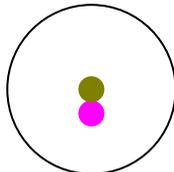
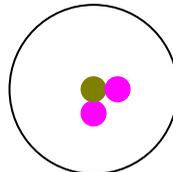
$$_{1}\mathbf{H}$$

Il **numero di massa** indicato con **A**, corrisponde alla *somma dei protoni e dei neutroni presenti in un atomo*, esso viene posto in alto a sinistra del simbolo dell'elemento.

$$^{16}\mathbf{O}$$

NUMERO ATOMICO Z = p^+
NUMERO DI MASSA A = $p^+ + n^0$

1.7 Gli isotopi

Sono **isotopi** tutti quegli atomi che *pur appartenendo ad uno stesso elemento chimico hanno numero di massa differente* e presentano le stesse proprietà chimiche. Questo è dovuto al fatto che hanno lo stesso numero di protoni e di elettroni ma un diverso numero di neutroni.
La maggior parte degli elementi presenti in natura sono miscele di isotopi; ad esempio l'idrogeno esiste come idrogeno normale, deuterio e tritio.
L'idrogeno normale contiene solo un protone.
Il deuterio contiene un protone e un neutrone.
Il tritio possiede un protone e due neutroni.

Gli isotopi dell'idrogeno

Il **peso atomico** di un elemento è dato dal valore medio dei pesi atomici degli isotopi che lo costituiscono.

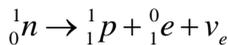
Il silicio, per esempio, è costituito per il 92,2% da ^{28}Si, per il 4,7% da ^{29}Si e per il 3,1% da ^{30}Si.
Il suo peso atomico si ricaverà in questo modo:

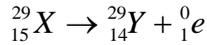
$$(92,2\times28 + 4,7\times29 + 3,1\times30) / 100 = 28,11.$$

Il peso atomico del Si riportato nella tabella dei pesi è 28,086 e non 28,11, perché protoni e neutroni formando il nucleo registrano una leggera perdita di peso perché per legarsi subiscono una perdita di energia (energia di legame).

1.8 La radioattività naturale

È tipica di alcuni elementi instabili che perciò emettono radiazioni di tipo α, β e γ; la loro instabilità deriva dal fatto di possedere un numero di protoni e di neutroni piuttosto diverso o di averne entrambi in grande quantità. Quando si verifica una di queste situazioni il nucleo di questi elementi reagisce e cerca di raggiungere la stabilità emettendo energia sotto forma di radiazioni di vario tipo.
Il decadimento α si osserva in elementi con elevato numero atomico Z > 82 e numero di massa A > 220, emettono una particella α detta anche elione, perché corrisponde al nucleo di un atomo di elio $^{4}_{2}He$, il nucleo perde due protoni e due neutroni e, nel sistema periodico, si trova spostato di due posti a sinistra.
Il decadimento β può essere di due tipi: β^- e β^+. Il primo se i neutroni sono più numerosi dei protoni. In questo caso un neutrone isolato decade originando un protone, un elettrone e un antineutrino,

$$^{1}_{0}n \rightarrow {}^{1}_{1}p + {}^{0}_{1}e + \nu_e$$

il suo numero di massa resta inalterato perché la somma protoni e neutroni è sempre uguale; nel sistema periodico, invece, si trova spostato a destra di un posto a causa dell'aumento del numero dei protoni.
Il decadimento β^+ si verifica quando in numero dei protoni è superiore a quello dei neutroni e quindi sarà un protone a trasformarsi in neutrone. Può farlo in due modi, catturando un elettrone tra quelli più vicini al nucleo oppure emettendo un positrone cioè un elettrone avente carica positiva:

$$^{29}_{15}X \rightarrow ^{29}_{14}Y + ^{0}_{1}e$$

In entrambi i casi del decadimento β^+ il numero atomico diminuisce di un’unità e quindi l’elemento nel sistema periodico diventerà quello che si trova spostato alla sua sinistra.

Il decadimento γ consiste in emissioni di raggi γ che sono liberati dal nucleo dopo che ha subito un decadimento α o β. Questo decadimento non altera né il numero atomico né quello di massa.

Dopo qualunque tipo di emissione è probabile che l’atomo non sia ancora stabile, perciò è possibile che si verifichino ancora perdite di energia.

Approfondimenti

Per avere un'idea di quanto sia grande il numero di Avogadro
http://it.wikipedia.org/wiki/Mole#Rappresentazioni_del_numero_di_Avogadro
N. Bohr, On the Constitution of Atoms and Molecules, Tesi di dottorato, 1913
http://web.ihep.su/dbserv/compas/src/bohr13/eng.pdf
Storia della chimica
http://www.minerva.unito.it/Storia/AppuntiStoriaChimica/AppuntiStoria1.htm
Storia dei modelli atomici
http://it.wikipedia.org/wiki/Storia_dei_modelli_atomici
Joseph J. Thomson. Carriers of negative electricity, Lettura per il premio Nobel, 11 dicembre 1906
http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1906/thomson-lecture.pdf
Stati di aggregazione della materia e passaggi di stato, esercitazione di laboratorio
http://www.itchiavari.org/chimica/lab/stataggr.html
States of Matter, lettura in inglese
http://www.visionlearning.com/library/module_viewer.php?mid=120
La grammatica del linguaggio delle misure
http://www.inrim.it/ldm/cd_ldm/allegati/SI_internazionale/tutto_Si_in_breve.pdf
Il tempo legale italiano, sincronizzare l’orologio
http://www.inrim.it/ntp/webclock_i.shtml
Esperimento piuma-martello dal modulo lunare Apollo 15
http://it.wikipedia.org/wiki/File:Apollo_15_feather_and_hammer_drop.ogg
Animazione sull’esperimento di Rutherford
http://www.mhhe.com/physsci/chemistry/essentialchemistry/flash/ruther14.swf
Cos’è una mole, video e animazione in inglese

http://video.about.com/chemistry/What-Is-a-Mole.htm
Proprietà chimiche e fisiche della materia, video e animazione in inglese
http://video.about.com/chemistry/Physical-and-Chemical-Properties-of-Matter.htm
Il modello atomico di Bohr, animazione
http://dwb4.unl.edu/chemAnime/BOHRQD/BOHRQD.html
Tubo catodico, animazione
http://dwb4.unl.edu/chemAnime/CATHRAYD/CATHRAYD.html

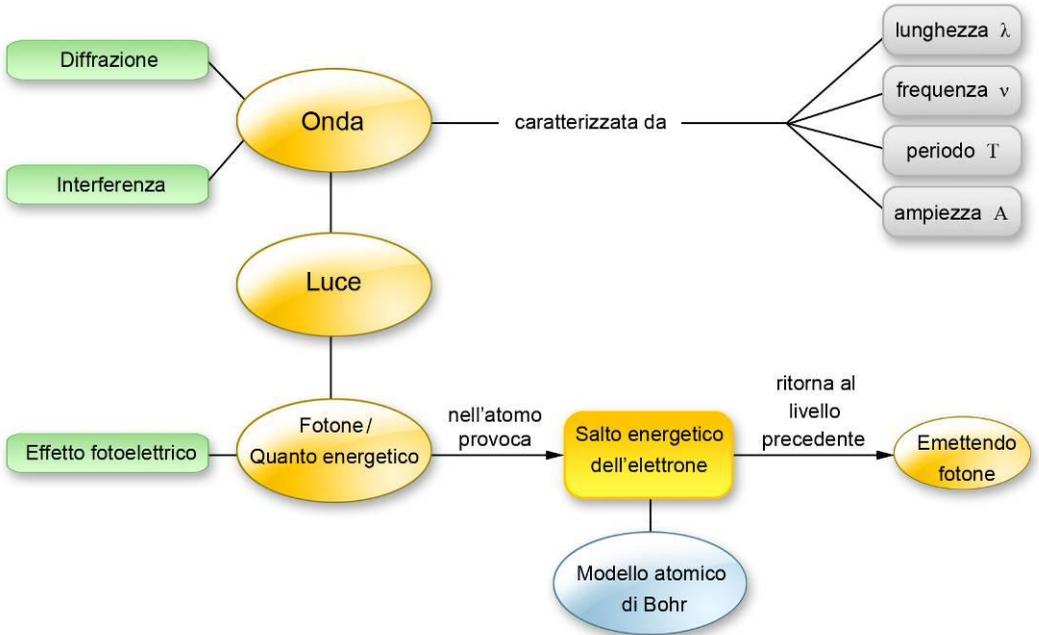
Videolezioni

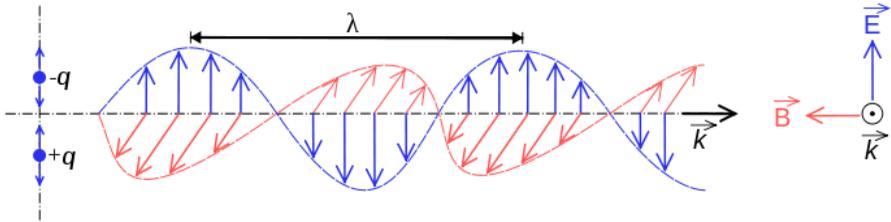
I modelli atomici
http://lezioni.matematicamente.it/secondaria-secondo-grado/chimica/2578-modelli-atomici.html

Test sul capitolo

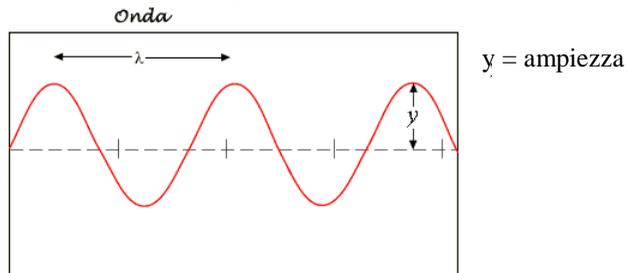
TEST: La mole e i modelli atomici
http://www.matematicamente.it/test-chimica-superiori/587-chimica-superiori/8451-la-mole-e-i-modelli-atomici
TEST: Mole e modelli atomici, dai test di ammissione a medicina
http://www.matematicamente.it/test-chimica-superiori/587-chimica-superiori/8452-mole-e-modelli-atomici-dai-test-di-ammissione-a-medicina

link verificati il 09/02/2014

2. Gli elettroni nell'atomo

2.1 La natura ondulatoria della luce

Nel 1865 il fisico scozzese James Clerk Maxwell definì la **luce** come un'**onda elettromagnetica** dovuta all'oscillazione di due campi, uno elettrico e uno magnetico perpendicolari tra loro e perpendicolari alla direzione di propagazione dell'onda nel vuoto.

*Propagazione di un'onda elettromagnetica**

Vi sono alcuni parametri che definiscono le onde:

- la **lunghezza d'onda (λ),** è la distanza tra due picchi che si susseguono in un'onda. È misurata in metri.
- La **frequenza (ν)** è il numero di oscillazioni che si verificano in 1 secondo. È misurata in hertz.
- Il **periodo (T)** è il tempo necessario all'oscillazione per compiere un'intera lunghezza d'onda.
- L'**ampiezza (A)** è la distanza del massimo picco dell'onda (cresta) dall'asse di propagazione dell'onda;

Parametri di un'onda

Frequenza e lunghezza d'onda sono inversamente proporzionali, il loro prodotto che è costante è la **velocità della luce**, secondo la seguente relazione:

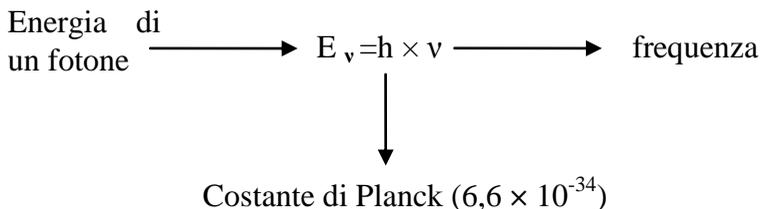
$$c = \lambda \times \nu$$

$$\lambda \times \nu = 3\times 10^{8} m/s$$

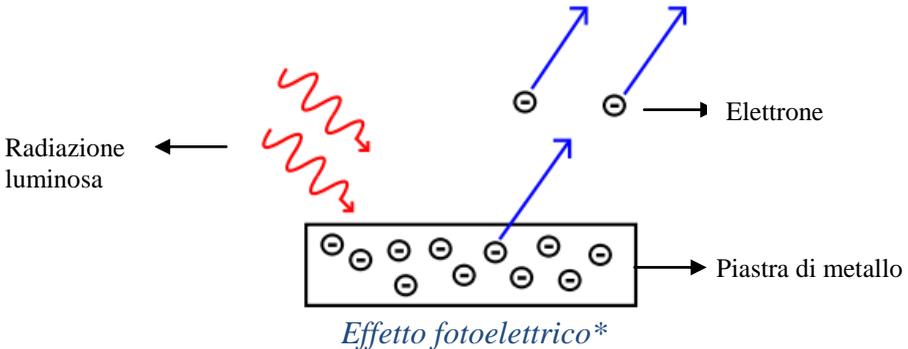
$$c = 300\ 000\ km/s$$

Le radiazioni luminose hanno una diversa lunghezza d'onda e vengono percepite dai nostri occhi come colori diversi. Infatti, la luce che l'occhio umano riesce a percepire è compresa nella lunghezza d'onda tra 400 nm (violetto) e 750 nm (rosso).

2.2 Quanti e fotoni, la natura corpuscolare della luce

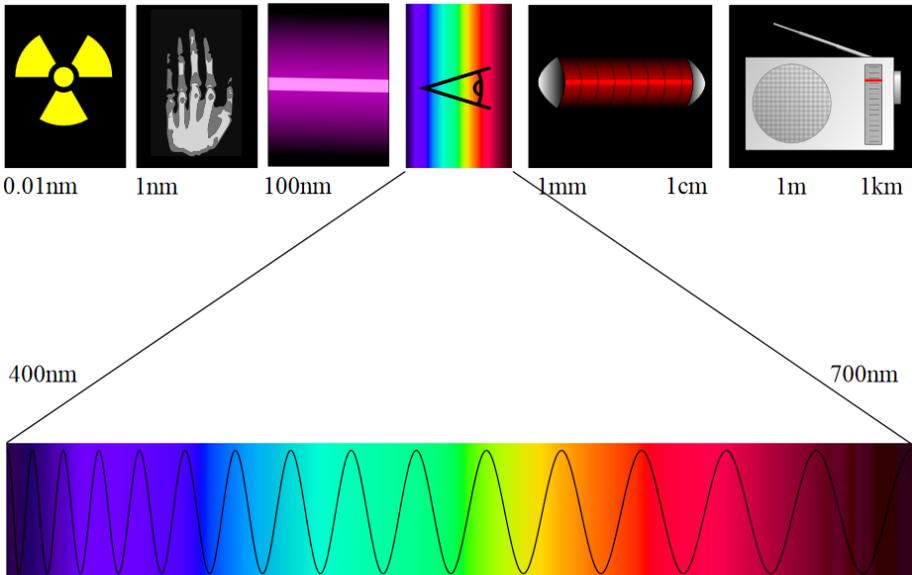
La teoria ondulatoria della luce che si basava su un flusso continuo di energia fu messa in discussione nel 1900, dal fisico tedesco Max Planck, che propose per la luce una nuova teoria, la **teoria quantistica.** **S**econdo tale teoria la luce sarebbe formata da tanti pacchetti di energia detti **quanti** o **fotoni**, quindi la luce non è data da un flusso continuo di energia.
Immaginando i fotoni tutti diversi tra loro, cioè aventi una diversa quantità di energia, l'energia di un fotone (E_ν) dipende dalla frequenza e dall'onda elettromagnetica corrispondenti.

La teoria di Planck non fu immediatamente accettata perché non aveva basi sperimentali. Tuttavia, nel 1905, Albert Einstein si servì della teoria di Planck per spiegare **l'effetto fotoelettrico**.
L'effetto fotoelettrico è la capacità posseduta da alcuni metalli di emettere elettroni se sono colpiti da una radiazione luminosa; tale effetto si osserva quando la radiazione ha una frequenza superiore ad un

certo valore, definito **valore soglia**, che è diverso per ogni metallo. Il numero di elettroni emessi non dipende dalla frequenza ma dall'intensità della radiazione, la velocità degli elettroni emessi aumenta se si utilizza una radiazione di frequenza maggiore.

*Effetto fotoelettrico**

Per spiegare questo effetto, Einstein si collegò alla teoria quantistica di Planck, ipotizzando che la radiazione elettromagnetica fosse localizzata in pacchetti energetici detti fotoni o quanti.
Quando un fotone di una radiazione colpisce un atomo viene assorbito da un elettrone, il quale viene poi emesso dall'atomo. Il fotone deve possedere un'energia superiore al valore soglia per fare in modo che l'elettrone venga emesso dall'atomo e più fotoni colpiranno un metallo più elettroni verranno emessi, perché quando l'elettrone viene colpito da un fotone di energia adeguata ne utilizza una parte per allontanarsi dal metallo e una parte per acquisire velocità.
La luce quindi ha una **duplice natura** ondulatoria e corpuscolare, si propaga come un'onda e nel contempo è formata da fotoni, cioè da pacchetti o quanti di energia.

2.3 Spettri di emissione e assorbimento

Gli spettri di emissione e assorbimento sono fenomeni dovuti ad un'interazione luce e materia e mettono in evidenza la natura quantistica della luce.
In particolari condizioni gli atomi di un elemento chimico, emettono energia sottoforma di radiazioni elettromagnetiche, l'insieme di queste radiazioni prende il nome di **spettro di emissione** di quell'elemento.

Uno spettro si può ottenere se rendo incandescente un gas e faccio passare la luce che questo emette attraverso uno **spettroscopio**, strumento che permette di analizzare la luce, formato da una fenditura e un prisma di vetro trasparente.
Gli spettri atomici si distinguono in continui e a righe.
Lo **spettro continuo** si ottiene rendendo incandescente un solido, un liquido o un gas compresso; in esso sono visibili tutti i colori che sfumano uno nell'altro.
Lo **spettro a righe** invece è dato da un gas rarefatto, se il gas è formato da atomi, in esso sono visibili righe sottili di diverso colore, **lo spettro è a bande** se il gas è formato da molecole.
Dall'esame dello spettro si possono riconoscere gli elementi chimici.

*Spettro elettromagnetico**

2.4 Il modello atomico di Bohr

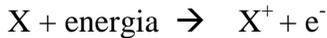
In seguito alle importanti scoperte fatte sulla natura della luce e sull’effetto fotoelettrico, si cercò di capire come i fotoni di una radiazione luminosa potevano interagire con gli elettroni.
Il modello atomico proposto da Rutherford non teneva conto delle leggi dell’elettromagnetismo, secondo cui gli elettroni continuamente in movimento perdono progressivamente energia e questo li porterebbe a cadere nel nucleo, effetto che però non avviene.
Fu il fisico danese Niels Bohr che nel 1913 propose un nuovo modello atomico, in accordo con le leggi dell’elettromagnetismo, avanzando l’ipotesi che gli elettroni nell’atomo perdono energia, passando dallo stato eccitato a quello stazionario, non però in maniera continua ma a salti, quindi l’elettrone possiede solo determinati valori di energia.
Nel modello atomico di Bohr, gli elettroni ruotano attorno al nucleo su livelli energetici diversi e ben definiti, denominati **orbite stazionarie**, l’elettrone occupa il livello energetico più basso che è quello più vicino al nucleo, detto **livello fondamentale**.
L’elettrone se resta nella propria orbita non acquista e non cede energia, se viene **eccitato** passa ad un livello energetico maggiore cioè acquista energia, se al contrario cede energia passa in un’orbita ad energia inferiore. Dato che lo stato eccitato risulta essere instabile, l’elettrone torna al livello energetico inferiore rilasciando energia sotto forma di luce. Lo spostamento degli elettroni nelle orbite corrisponde ad una determinata riga dello spettro di emissione dell’atomo.
In un atomo l’elettrone si muove con un momento della quantità di moto $\boldsymbol{L = m \times v \times r}$, secondo la condizione quantistica:

$$m \times v \times r = n \times \frac{h}{2\pi}$$

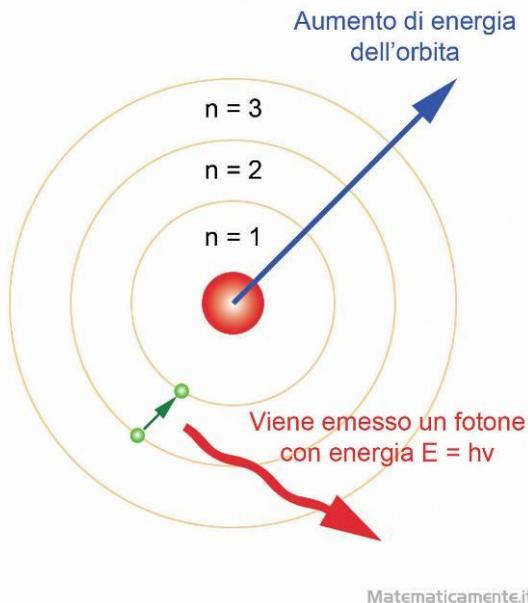
In cui **m** è la massa dell’elettrone, **v** è la velocità, **r** è il raggio della sua orbita, **h** è la costante di Planck = $6{,}63 \times 10^{-34}$ Js, **n** è il numero quantico principale che può avere solo valori positivi interi.

2.5 Energia di ionizzazione

Un atomo di un elemento chimico presenta lo stesso numero di protoni e di elettroni e ciò lo rende privo di carica elettrica. Fornendo energia si possono altresì allontanare gli elettroni e quindi il numero di protoni sarà maggiore rispetto a quello degli elettroni, l'atomo di conseguenza assumerà carica elettrica positiva.
Se un atomo presenta carica elettrica viene chiamato **ione:** se la carica è positiva l'atomo viene chiamato **catione**, se la carica è negativa **anione**.

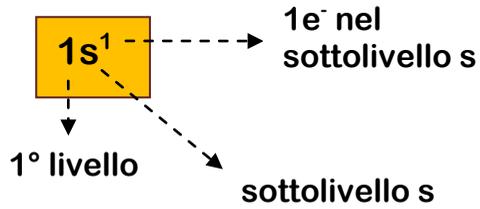
$$X + \text{energia} \rightarrow X^+ + e^-$$

L'**energia di ionizzazione** è l'*energia necessaria per rimuovere un elettrone da un atomo allo stato gassoso*.
Se ad essere rimosso dall'atomo è un solo elettrone si parla di **energia di prima ionizzazione**, per rimuovere il secondo o il terzo …, si parlerà di **energia di seconda ionizzazione**, di terza ecc. Ovviamente più elettroni verranno rimossi più energia sarà necessaria, più gli elettroni da rimuovere si trovano nei livelli interni maggiore dovrà essere l'energia necessaria per rimuoverli, perché i primi risentono maggiormente della forza attrattiva del nucleo.

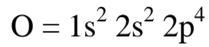
2.6 Modello atomico a strati

L'energia di ionizzazione fu utile a Bohr per distribuire gli elettroni nell'atomo.
Egli ipotizzò la disposizione degli elettroni in **livelli energetici a gusci** o **strati,** nei livelli energetici vi erano poi dei **sottolivelli**. I livelli energetici indicati con la lettera **n,** sono **sette** in tutto e vengono rappresentati con i **numeri da 1 a 7** a partire dal livello inferiore di energia fino a quello ad energia maggiore.

I sottolivelli vengono identificati dalle lettere dell'alfabeto **s**, **p**, **d**, e **f**:

- **il primo livello** possiede solo un sottolivello: 1s.
- **il secondo livello** ha due sottolivelli: 2s, 2p.
- **il terzo livello** ha tre sottolivelli: 3s, 3p, 3d.
- **il quarto livello** presenta quattro sottolivelli: 4s, 4p, 4d, 4f.

Per ogni livello possono esistere **$2n^2$ elettroni**, dove n è uguale al numero del livello, quindi nel sottolivello s si potranno trovare al massimo 2 elettroni, nel sottolivello p potranno essere 6, in quello d vi saranno 10 elettroni e nel sottolivello f al massimo14.

Esempio di distribuzione degli elettroni in alcuni elementi:
l'idrogeno (H) ha un solo elettrone e ha la seguente struttura elettronica:

L'ossigeno che ha 8 elettroni ha struttura elettronica:

$$O = 1s^2\ 2s^2\ 2p^4$$

(si legge uno esse due, due esse due, due pi quattro).

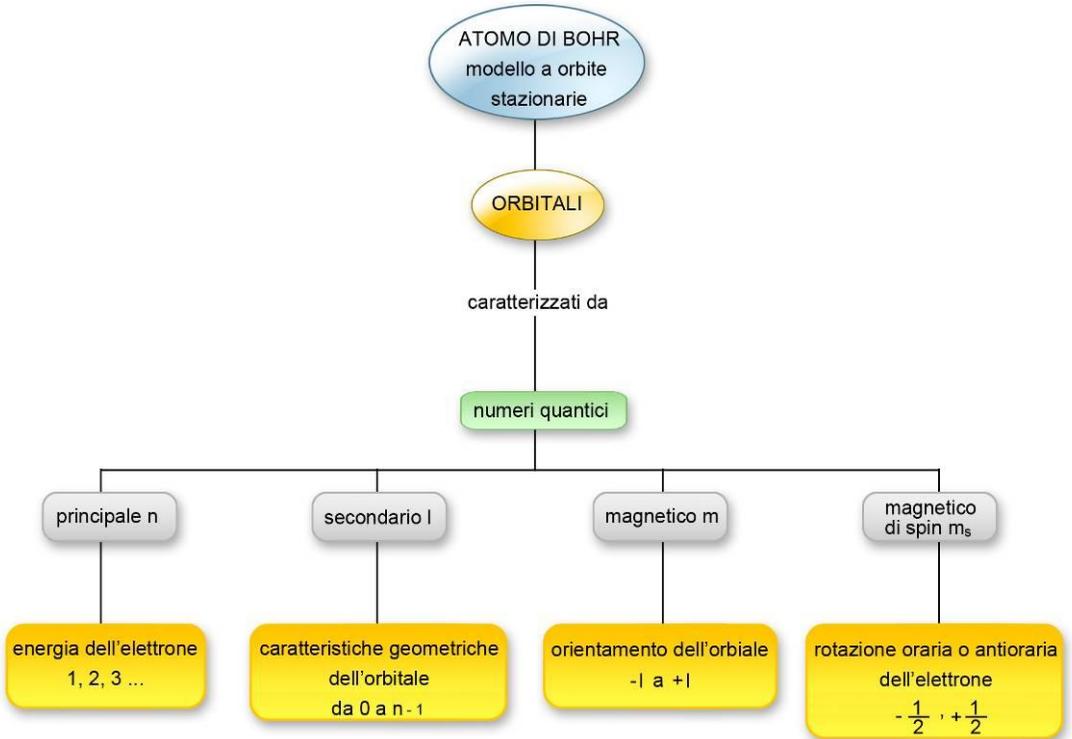
Approfondimenti

La leggenda del quanto centenario
http://ulisse.sissa.it/biblioteca/saggio/2005/Ubib050401s002/at_download/file/Ubib050401s002.pdf
Animazione del campo elettromagnetico
http://it.wikipedia.org/wiki/File:Electromagneticwave3D.gif
Animazione sullo spettro
http://www.mhhe.com/physsci/chemistry/essentialchemistry/flash/linesp16.swf
Esperimento di Rutherford, animazione
http://dwb4.unl.edu/chemAnime/RUTHERFD/RUTHERFD.html

Test di fine capitolo

Gli elettroni nell'atomo
http://www.matematicamente.it/test-chimica-superiori/587-chimica-superiori/8453-gli-elettroni-nell-atomo

link verificati il 09/02/2014

3. Atomo: modello ad orbitali

3.1 La duplice natura dell'elettrone

Il modello atomico di Bohr calcolava in maniera efficiente la lunghezza d'onda dello spettro dell'idrogeno, ma non era altrettanto valido con atomi più complessi che presentavano più elettroni.
Nel 1924 il fisico francese Luis de Broglie ipotizzò per gli elettroni una duplice natura corpuscolare ed ondulatoria.
Egli affermò che all'elettrone dotato di massa *m e* velocità *v* fosse associata una lunghezza d'onda data dalla seguente formula:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot c}$$

dove
λ è la lunghezza d'onda
h è la costante di Planck
m è la massa
c è la velocità della luce

De Broglie ottenne tale formula associando la formula di Planck ($E_v = h \times v = h \times c/\lambda$) con quella di Einstein ($E = m \times c^2$).
Le onde associate agli elettroni sono onde meccaniche rilevabili solo quando la massa è microscopica.

3.2 Il principio di indeterminazione di Heisenberg

Nel 1926 il fisico tedesco Werner Karl Heisenberg affermò che non è possibile conoscere la traiettoria di un elettrone in quanto non si può conoscerne la posizione e la velocità nello stesso istante.
Ciò si contrapponeva al modello atomico proposto da Bohr che misurava posizione e velocità dell'elettrone.

3.3 L'orbitale atomico e i numeri quantici

Nel 1926 il fisico austriaco Erwin Schrödinger grazie al risultato di una funzione matematica a cui diede il nome di **funzione d'onda,** indicata con la lettera greca **ψ** (psi), descrisse il movimento ondulatorio degli elettroni negli atomi.

La funzione d'onda elevata al quadrato (ψ^2) esprime la probabilità di trovare l'elettrone nell'atomo.
Se ψ^2 è grande, è alta la probabilità di trovare l'elettrone, se ψ^2 è piccolo questa probabilità è bassa, vicino al nucleo ψ^2è molto grande.
Tale funzione d'onda chiamata **orbitale** è definita come l'area attorno al nucleo di un atomo in cui la probabilità di trovare l'elettrone è alta.
Gli orbitali non sono tutti uguali ma variano per **livello energetico**, **forma** e **orientamento spaziale**; queste caratteristiche vengono definite da **tre numeri interi** detti **numeri quantici**, (***n***, ***l***, ***m***).

- Il **numero quantico principale** indicato con la lettera ***n***, specifica il livello energetico dell'elettrone. Se aumenta n, aumentano anche le dimensioni dell'orbitale. Può assumere valori positivi interi che vanno da 1 a 7, dove 1 corrisponde al livello energetico più basso e 7 a quello più alto.
- Il **numero quantico secondario,** indicato con la lettera ***l*,** determina quanti tipi di orbitali possono trovarsi in un livello energetico e le loro caratteristiche geometriche. Può assumere valori da 0 a (n-1). Ad ogni valore corrisponde una forma diversa di orbitale ***s***, ***p***, ***d*, *f***.

Livello n	Sottolivello	Orbitale
1	$l = 0$	s
2	$l = 0$	s
	$l = 1$	p
3	$l = 0$	s
	$l = 1$	p
	$l = 2$	d
4	$l = 0$	s
	$l = 1$	p
	$l = 2$	d
	$l = 3$	f

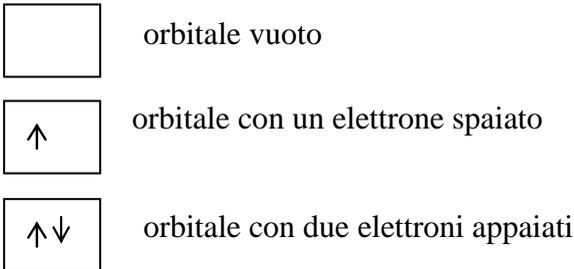
- **Il numero quantico magnetico**, indicato con la lettera m_l, specifica l'orientamento dell'orbitale nello spazio ad eccezione dell'orbitale s che, essendo sferico, non ha direzione, inoltre dà informazioni sul numero di orbitali presenti in un sottolivello. I valori che esso può assumere dipendono dal valore del numero quantico secondario *l* e può assumere valori compresi tra – *l* , 0, + *l*.

Ad esempio se $l = 0$ il numero quantico magnetico (m_l) sarà uguale a 0.
Se $l = 1$, $m_l = -1, 0, 1$.
Se l = 3, $m_l = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$.

3.4 Il numero quantico di spin

Un quarto numero quantico detto di **spin** fu scoperto nel 1925 dal fisico austriaco Wolfgang Pauli.
Lo **spin** è la proprietà che possiedono gli elettroni di ruotare su se stessi, dall'inglese *spin* che significa rotazione.
Il numero quantico di spin indicato con m_s non riguarda gli orbitali ma gli elettroni. Esso può assumere solo due valori: +1/2 se esso ruota in **senso orario;** -1/2 se l'elettrone ruota in **senso antiorario,** indicati dal simbolo ↑↓**.**
Si dice che una coppia di elettroni ha **spin parallelo** quando i due elettroni ruotano nello stesso verso, lo **spin è antiparallelo** se i due elettroni ruotano in versi opposti.
Nel 1925 Pauli enunciò nel suo **principio di esclusione** che due elettroni possono trovarsi in un orbitale solo se hanno spin antiparallelo.
Perciò in un atomo non possono sussistere due elettroni con tutti i numeri quantici uguali.

3.5 La configurazione elettronica

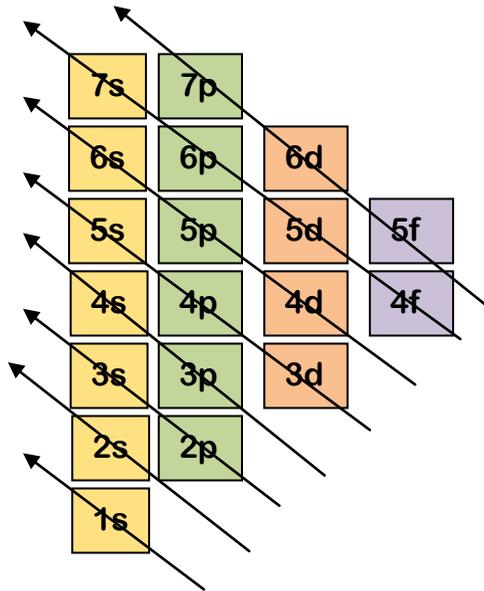
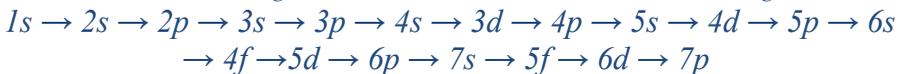
La disposizione degli elettroni all'interno degli orbitali atomici è detta **configurazione elettronica**, essa può essere rappresentata graficamente con dei quadratini che rappresentano gli orbitali.

I sottolivelli vengono rappresentati da più quadratini, tanti quanti sono gli orbitali in essi contenuti.

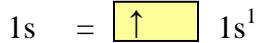
Per inserire gli elettroni negli orbitali bisogna tener conto di alcune regole.

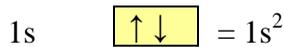
- Un elettrone occupa l'orbitale disponibile a più bassa energia, quindi si comincia dall'orbitale *1s* per poi proseguire in ordine crescente;
- in un orbitale non possono esservi più di due elettroni e in tal caso come afferma il **principio di esclusione di Pauli**, essi devono essere appaiati e avere spin opposto, cioè antiparallelo.
- il **principio di Hund** afferma che in uno stesso sottolivello se vi sono più orbitali con la stessa energia, detti **degeneri**, gli

elettroni tendono ad occupare il maggior numero di essi con la stessa direzione di spin. In questo modo si ottiene il massimo della stabilità.

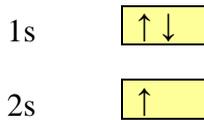
3.6 Il riempimento degli orbitali (principio dell'Aufbau)

Con l'aiuto di un diagramma della sequenza di riempimento degli orbitali come quello che segue e con le regole definite nel paragrafo precedente, possiamo ottenere la configurazione elettronica degli elementi.

Successione degli orbitali in ordine crescente di energia:
1s → 2s → 2p → 3s → 3p → 4s → 3d → 4p → 5s → 4d → 5p → 6s → 4f →5d → 6p → 7s → 5f → 6d → 7p

Iniziamo da quella più semplice, la configurazione elettronica dell'idrogeno. Innanzitutto bisogna considerare quant'è il valore del suo numero atomico Z; per l'idrogeno Z=1 quindi possiede un unico elettrone. Si inizia dal livello energetico più basso, di conseguenza la sua configurazione elettronica è uguale a $1s^1$

1s = ↑ $1s^1$

La configurazione elettronica dell'elio (He) con Z = 2 sarà:

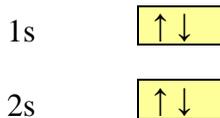
1s ↑↓ = $1s^2$

La configurazione elettronica del litio (Li) con Z = 3, sarà:

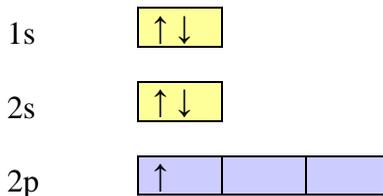
1s ↑↓

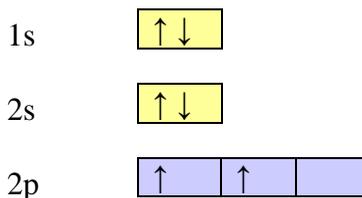
2s ↑

Quindi per il Li = $1s^2\ 2s^1$

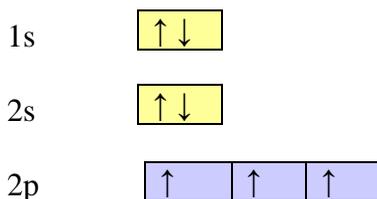
La configurazione elettronica del berillio (Be) con Z = 4, sarà:

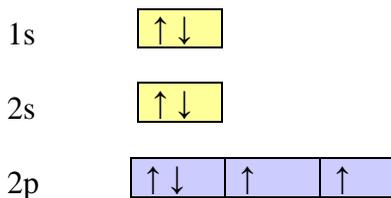
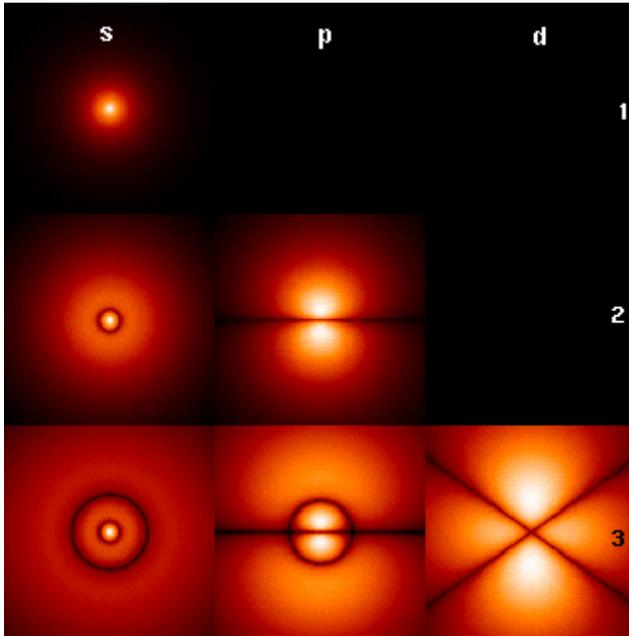
1s ↑↓

2s ↑↓

Quindi per il Be = $1s^2\ 2s^2$

La configurazione elettronica del boro (B) con Z = 5, sarà:

Quindi per il B = $1s^2\ 2s^2\ 2p^1$

Nella configurazione elettronica del carbonio (C) con Z = 6, per disporre il sesto elettrone bisogna tenere conto della regola di Hund: l'elettrone passa in un altro orbitale 2p e con spin parallelo.

Quindi per il C = $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$

Nella configurazione elettronica dell'azoto (N) con Z = 7, il settimo elettrone, secondo la regola di Hund, va in un altro orbitale 2p con spin parallelo.

Quindi per l'azoto N = $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$

La configurazione elettronica dell'Ossigeno (O) con Z = 8

Quindi per l'O = $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$

Rappresentazione degli orbitali atomici dell’idrogeno

Approfondimenti

Applicazione interattiva per la visualizzazione degli orbitali atomici
http://www.falstad.com/qmatom/
Orbitali, animazione
http://www.mhhe.com/physsci/chemistry/essentialchemistry/flash/hybrv18.swf
Modelli atomici, video
http://www.youtube.com/watch?v=vBQP4-tAP_M
Orbitali atomici e configurazione elettronica degli elementi, video
http://www.oilproject.org/lezione/orbitali-atomici-e-configurazione-elettronica-degli-elementi-3429.html

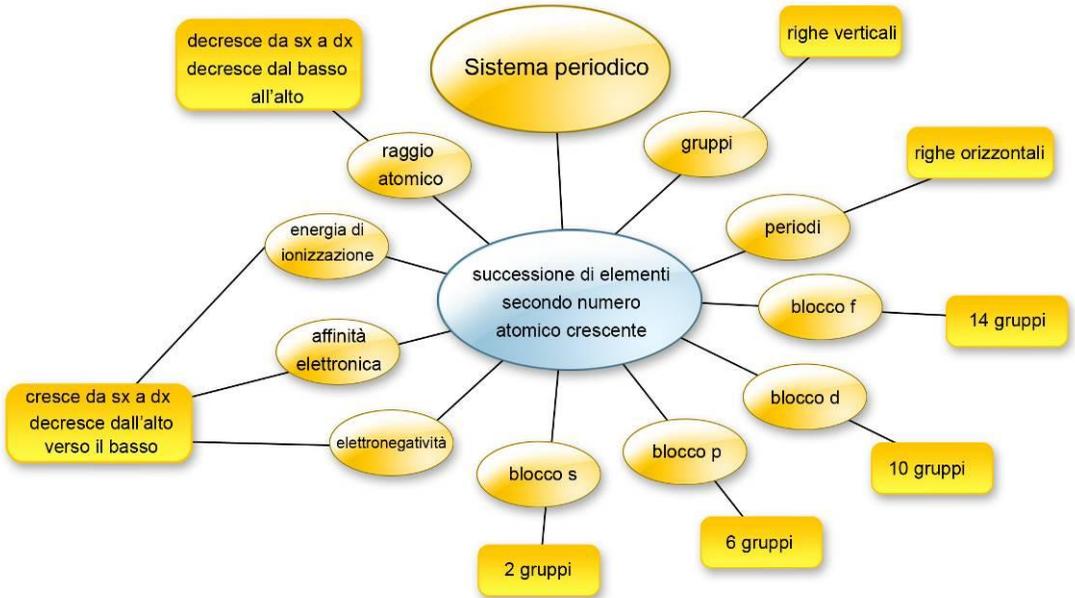
Videolezioni

Configurazione elettronica
http://lezioni.matematicamente.it/secondaria-secondo-grado/chimica/2579-configurazione-elettronica.html

Test di fine capitolo

Atomo: modello a orbitali
http://www.matematicamente.it/test-chimica-superiori/587-chimica-superiori/8454-atomo-modello-a-orbitali
Modello a orbitali, dai test di ammissione a medicina
http://www.matematicamente.it/test-chimica-superiori/587-chimica-superiori/8455-atomo-modello-a-orbitali-dai-test-di-ammissione-a-medicina

link verificati il 09/02/2014

4. Il sistema periodico degli elementi

4.1 Dalla legge della periodicità alla tavola periodica degli elementi

Nel 1869 il chimico russo Dimitri Mendeleev stabilì un sistema per classificare gli elementi chimici, fissando una relazione tra proprietà degli elementi e massa atomica crescente e osservò che ogni otto elementi disposti in ordine crescente di massa atomica, vi sono delle proprietà chimiche simili.
Tenendo conto delle proprietà chimiche degli elementi tuttavia alcuni elementi risultavano avere un ordine invertito rispetto al suo criterio di classificazione, infatti il cobalto che aveva massa atomica inferiore rispetto al nichel fu posto prima del nichel. Egli però non riusciva a spiegare tale inversione.
Nel 1913 il fisico inglese Henry Moseley, durante l'esecuzione di alcuni esperimenti, notò che se si bombardavano con elettroni diverse lamine metalliche, queste emettevano raggi x in relazione al **numero atomico,** che corrisponde alla carica dell'atomo, cioè al numero di protoni presenti nel nucleo dell'atomo di un elemento. Ne consegue che le proprietà chimiche degli elementi variano in maniera periodica, ad intervalli regolari, al crescere del numero atomico e non della massa atomica, come aveva inizialmente proposto Mendeleev.

4.2 La tavola periodica moderna

Anche oggi la tavola periodica dispone gli elementi in base al numero atomico crescente, e quindi tenendo conto della configurazione elettronica esterna.
Le colonne della tavola periodica prendono il nome di **gruppi**, le righe sono i **periodi**. Ogni gruppo contiene elementi che hanno la stessa configurazione elettronica esterna e quindi simili proprietà chimiche e fisiche**.** La classificazione dei gruppi voluta dalla IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) è fatta da numeri che vanno da 1 a 18. Alcuni gruppi assumono nomi particolari: **alogeni**, **metalli alcalini**, **metalli alcalino-terrosi** e **gas nobili**.
I periodi sono 7 e ognuno corrisponde ad un livello energetico.
Le quattro aree rettangolari prendono il nome di **blocchi**, ad ognuno corrisponde un sottolivello energetico (***s***, ***p***, ***d***, ***f***).

Gli elementi che si trovano nel blocco *s*, corrispondono ai primi due gruppi e hanno gli elettroni esterni che occupano i sottolivelli di tipo *s*; nel blocco *p* si trovano gli elementi che vanno dal terzo all'ottavo gruppo e hanno gli elettroni esterni nei sottolivelli *p*.
Nei blocchi *d* e *f* si trovano gli elementi di transizione. Al blocco *d* appartengono gli elementi che via via riempiono il sottolivello 3d, o 4d o 5d. Infine nel blocco f vi sono gli elementi che riempiono il sottolivello 4f o 5f.

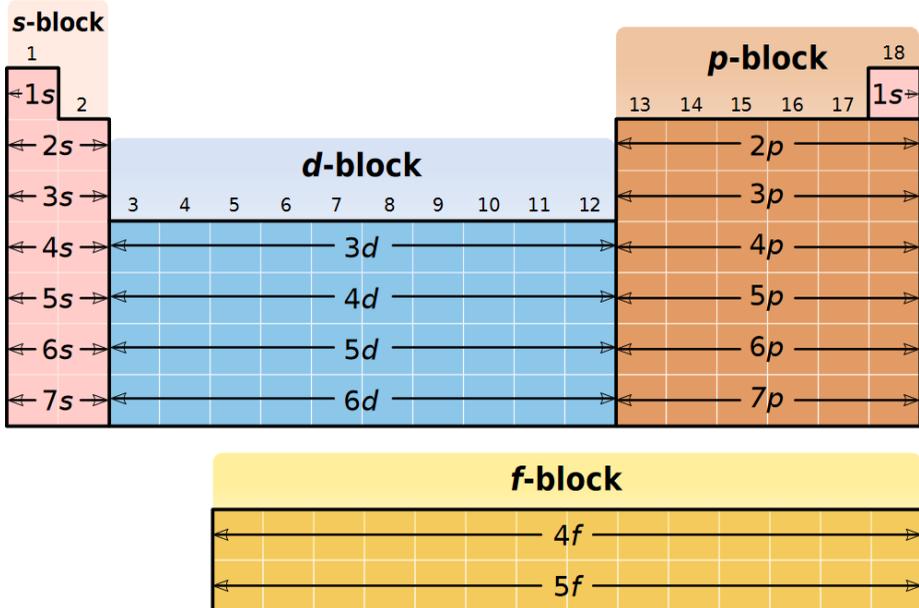



Diagramma della tavola periodica, che mette in evidenza i diversi blocchi

Gruppo / Periodo	1	2	3		4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H																		2 He
2	3 Li	4 Be												5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg												13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc		22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y		40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	57 La	*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac	**	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo

* Lantanoidi	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
** Attinoidi	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Serie chimiche della tavola periodica

Metalli alcalini	Metalli alcalino terrosi	Lantanoidi	Attinoidi	Metalli del blocco d
Metalli del blocco p	Semimetalli	Nonmetalli	Alogeni	Gas nobili

Tavola periodica degli elementi

4.3 Le proprietà periodiche

Gli elementi possiedono proprietà fisiche e chimiche che nella maggior parte dei casi variano in maniera regolare scorrendo la tavola periodica da sinistra a destra lungo un periodo o dall'alto verso il basso lungo un gruppo. Tra le proprietà fisiche esamineremo il raggio atomico. Per le proprietà chimiche esamineremo l'energia di ionizzazione, l'affinità elettronica e l'elettronegatività.

4.4 Il raggio atomico

Due atomi di uno stesso elemento si possono avvicinare tra loro ad una distanza minima che si chiama **raggio atomico**, esso aumenta lungo un gruppo procedendo dall'alto verso il basso, perché gli elettroni vanno ad occupare livelli energetici più esterni.

Il raggio atomico diminuisce in un periodo da sinistra verso destra perché aumenta la carica nucleare e gli elettroni vengono attratti più fortemente dal nucleo.

Andamento del raggio atomico

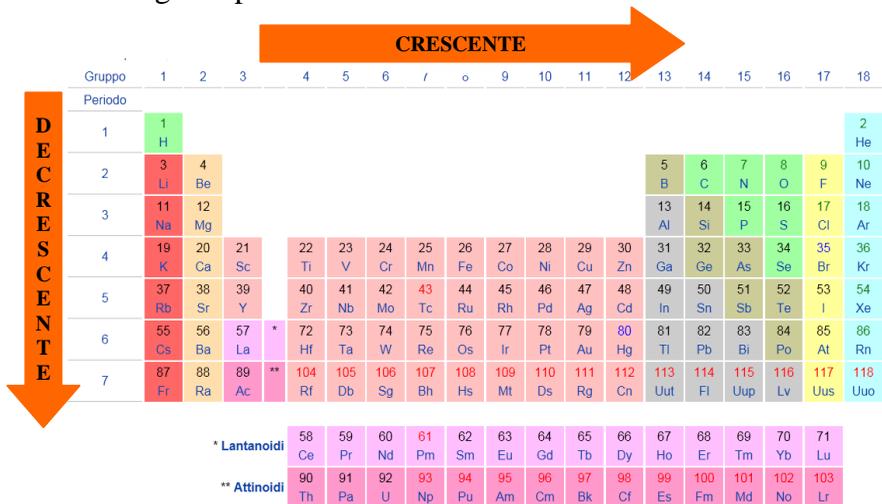
4.5 L’energia di ionizzazione

L’**energia di ionizzazione,** *energia necessaria per sottrarre il primo elettrone (il più esterno) da un atomo,* varia in maniera opposta rispetto al variare del raggio atomico. Essa aumenta lungo un periodo andando da sinistra verso destra e diminuisce lungo un gruppo dall’alto al basso.
Se procediamo da sinistra verso destra in un periodo notiamo che aumenta la carica del nucleo, gli elettroni saranno attratti con una forza maggiore e di conseguenza sarà necessaria più energia per rimuoverli.
Andando dall’alto verso il basso in un gruppo aumentano le dimensioni degli atomi e sarà più facile rimuovere un elettrone.

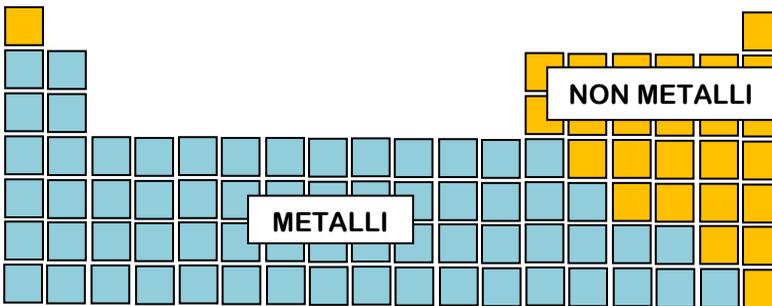
4.6 L’affinità elettronica

Per **affinità elettronica** si intende *la quantità di energia che serve ad un atomo neutro per acquistare un elettrone*. Come per l’energia di ionizzazione, essa aumenta procedendo da sinistra a destra lungo un periodo e diminuisce scendendo lungo un gruppo dall’alto verso il basso. L’elettrone acquistato si dispone nel livello energetico più esterno, quindi lungo un gruppo allontanandosi dal nucleo risulta meno attratto, invece lungo un periodo aumentando la carica nucleare sarà più attratto.

4.7 L’elettronegatività

L’**elettronegatività** indica la *forza con cui un atomo tiene legati a sé gli elettroni dello strato esterno*, più alto è il valore dell’elettronegatività, più l’atomo tiene legati a sé i suoi elettroni, come per l’energia di ionizzazione e per l’affinità elettronica essa diminuisce lungo un gruppo e cresce lungo un periodo.

Andamento dell’energia di ionizzazione, dell’affinità elettronica e dell’elettronegatività

4.8 Proprietà metalliche e non-metalliche degli elementi

Esaminando le proprietà periodiche degli elementi ed in particolare l'energia di ionizzazione, l'affinità elettronica e l'elettronegatività si nota che vi è una certa tendenza a cedere elettroni da parte degli elementi che si trovano a sinistra della tavola periodica, mentre gli elementi che si trovano a destra tendono ad acquistare elettroni.
Gli elementi che si trovano a sinistra della tavola periodica sono i **metalli** che con facilità cedono elettroni e difficilmente li acquistano. Le proprietà dei metalli sono: conducibilità elettrica e termica, malleabilità, duttilità e lucentezza.
Gli elementi a destra della tavola periodica sono i **non metalli**, essi accettano facilmente elettroni e difficilmente li cedono.
Gli elementi del settimo gruppo sono detti **alogeni** (generatori di sali) e tale caratteristica è particolarmente rilevante.
Il primo elemento di questo gruppo il fluoro è il più elettronegativo (non metallo) della tavola.
Esiste anche una terza categoria, quella dei **semimetalli** che hanno caratteristiche intermedie tra i metalli e i non-metalli.

Approfondimenti

Origine e significato dei nomi della tavola periodica degli elementi
http://www.matematicamente.it/staticfiles/storia/TavolaPeriodicaElementi/TavolaPeriodicaElementi.pdf
Tavola periodica dinamica
http://www.ptable.com/?lang=it
http://www.youtube.com/watch?v=m_jjiQa9UeQ
Tavola periodica da stampare
http://www.itchiavari.org/chimica/docs/tavola_periodica.pdf
Associare gli elementi con i simboli, gioco
http://www.chimica-online.it/giochi/giocoelementi.swf
La tavola periodica, video
http://www.youtube.com/watch?v=IN5EJbRjDgU
Tavola periodica, gioco
http://www.chimica-online.it/giochi/tavolatetris.swf
Tavola periodica degli elementi, video
http://www.oilproject.org/lezione/tavola-periodica-degli-elementi-spiegazione-3396.html

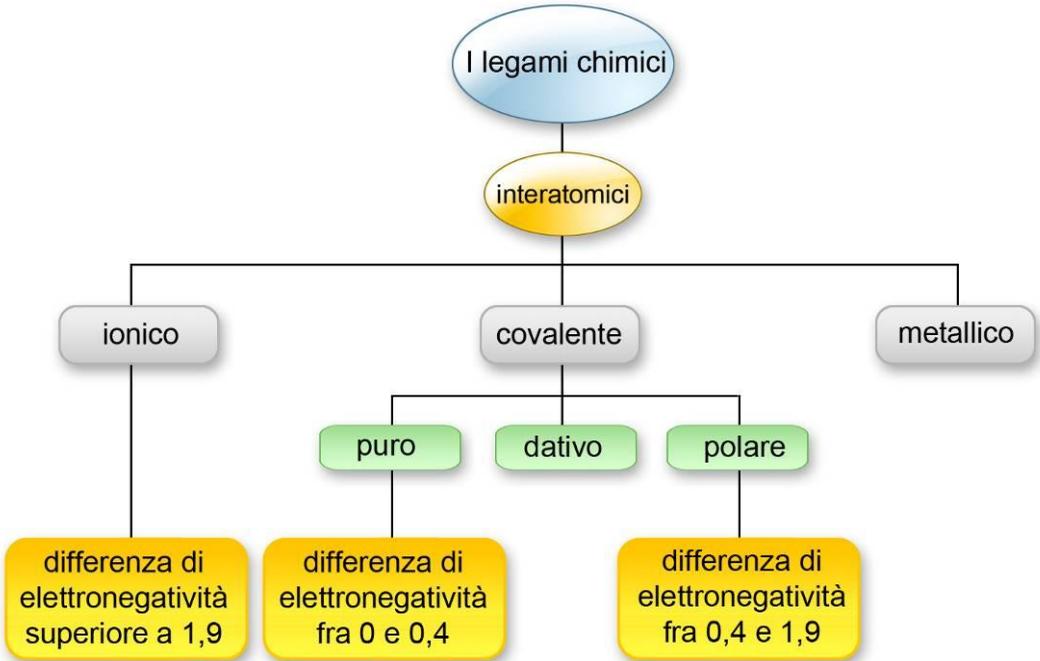
Videolezioni

Il sistema periodico
http://lezioni.matematicamente.it/secondaria-secondo-grado/chimica/2580-il-sistema-periodico.html

Test di fine capitolo

http://www.matematicamente.it/test-chimica-superiori/587-chimica-superiori/8456-il-sistema-periodico-degli-elementi
http://www.matematicamente.it/test-chimica-superiori/587-chimica-superiori/8457-il-sistema-periodico-dai-test-di-ammissione-a-medicina

link verificati il 09/02/2014

5. I legami chimici

5.1 Il legame chimico

Tutti gli atomi ad eccezione dei gas nobili interagiscono tra loro o con atomi diversi per formare aggregati poliatomici, le forze che tengono uniti gli atomi prendono il nome di **legami chimici**.
I legami chimici se si formano fra atomi di una stessa molecola si definiscono **legami interatomici**, se si formano fra atomi di molecole diverse sono chiamati **legami intermolecolari**.
Fanno parte dei legami interatomici: il **legame covalente**, il **legame ionico** e il **legame metallico**.
Tra i legami intermolecolari troviamo: il **legame a idrogeno**, il **legame dipolo-dipolo** e il **legame tra molecole apolari**.
Un legame chimico è un processo che avviene in maniera spontanea, esso si forma quando l'energia della molecola è minore rispetto a quella dei singoli atomi.
Quando due atomi si uniscono si libera una energia chiamata **energia di legame** che risulta essere maggiore quanto più forte è il legame tra i due atomi. Pertanto se volessimo isolare i due atomi bisognerebbe fornire una quantità di energia pari a quella di legame.
La distanza tra due atomi legati rappresenta la **lunghezza di legame,** il suo valore viene espresso in Ångstrom e può essere determinato sperimentalmente.
Sono gli **elettroni di valenza** che permettono la formazione dei legami, essi sono gli elettroni dello strato più esterno.
Gli elettroni di valenza nel 1916 furono rappresentati con dei puntini intorno al simbolo dell'elemento, che sono chiamati simboli di Lewis, in onore del chimico americano Gilbert Lewis. Il simbolo dell'idrogeno con il suo unico elettrone è:

H•

5.2 La regola dell'ottetto

Gli atomi tendono a formare legami per raggiungere la configurazione elettronica esterna più stabile, s^2p^6, che presenta 8 elettroni nel livello energetico esterno o di valenza. Tale configurazione prende il nome di **ottetto**. Esistono due elementi che non raggiungono l'ottetto, l'elio e l'idrogeno che, per completare l'ultimo livello energetico, necessitano solo di due elettroni.

In natura i gas nobili sono elementi che hanno una configurazione elettronica stabile dovuta alla presenza dell'ottetto nel livello di valenza; sono posizionati nell'ottavo gruppo della tavola periodica. Fra questi c'è anche l'elio che in realtà si trova in una condizione di stabilità.
I gas nobili a causa della loro configurazione elettronica stabile tendono a non reagire con altri atomi (inerzia chimica), l'elio invece, pur presentando solo due elettroni sul livello esterno e non otto, è considerato comunque un gas nobile per la sua inerzia chimica.
Tutti gli altri elementi che non possiedono l'ottetto elettronico cercano di raggiungerlo in due modi:

- cedendo ad un altro atomo o acquistando da un altro atomo elettroni si formano ioni con carica opposta che si attraggono a vicenda, formando un legame ionico;
- condividendo uno o più elettroni con un altro atomo si forma un legame covalente.

Ogni elemento tende quindi a raggiungere l'ottetto, acquistando o cedendo elettroni, per assumere la configurazione elettronica del gas nobile ad esso più vicino. Gli elementi che appartengono ai metalli (I, II e III gruppo della tavola periodica) tendono ad acquisire la configurazione elettronica del gas nobile che li precede e quindi tendono a perdere gli elettroni.
Ad esempio l'alluminio, appartenente al III gruppo, tende a raggiungere la configurazione elettronica del neon che rappresenta il gas nobile ad esso più vicino. Al contrario i non metalli, elementi appartenenti al V, VI e VII gruppo della tavola periodica, tendono ad acquistare elettroni per raggiungere la configurazione elettronica del gas nobile che li segue che risulta essere quello più vicino.
Il cloro, elemento appartenente al VII gruppo della tavola periodica risulta essere più vicino all'argo (gas nobile che lo segue) e non al neon (gas nobile che lo precede).
A questa regola fanno eccezione gli elementi di transizione localizzati nei blocchi *d* ed *f*.
Accade a volte che anche gli elementi tipici fanno eccezione a tale regola.

5.3 Il legame ionico

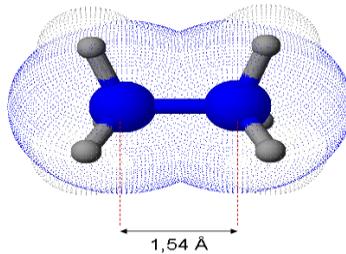
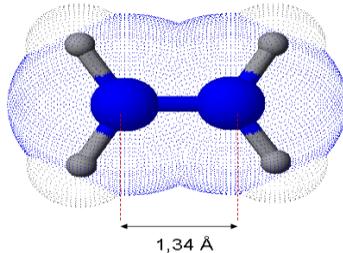
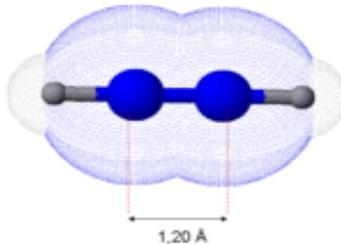
Il **legame ionico** si attiva tra gli atomi di un metallo e quelli di un non metallo quando tra i due atomi vi è una differenza di elettronegatività maggiore di 1,9. Il metallo cede elettroni diventando **catione** e il non metallo acquista elettroni diventando **anione**, ciò porta alla formazione di due ioni con carica opposta che si legano per un'attrazione elettrostatica.
Il comune sale da cucina o cloruro di sodio (NaCl) è un composto i cui atomi sono legati mediante legame ionico.
Il sodio, che è un metallo, prende carica positiva (Na^+) perchè presenta un solo elettrone nel guscio di valenza, il cloro invece è un non metallo, diventa carico negativamente (Cl^-) perchè presenta sette elettroni nell'ultimo livello energetico. Na cede un elettrone a Cl ed entrambi raggiungono la configurazione elettronica più stabile.

5.4 Il legame covalente

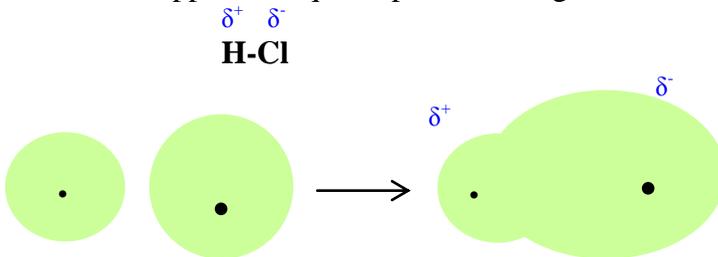
Il **legame covalente** si instaura per condivisione di una coppia (o più) di elettroni di valenza.
In tal modo gli atomi acquisiscono una configurazione elettronica esterna stabile.
Legame covalente puro o omopolare
Ad esempio la molecola di idrogeno (H_2) si forma mediante un legame covalente tra due atomi di idrogeno. La coppia elettronica condivisa dai due atomi viene indicata con i due punti o con un trattino tra i due atomi.

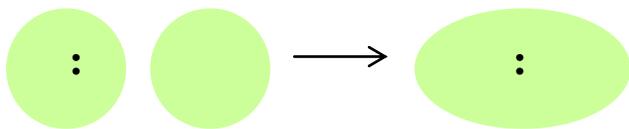
H• + •H ⟶ **H:H** oppure **H-H**

Il legame covalente può essere **singolo** o **multiplo,** a seconda del numero delle coppie di elettroni condivisi, vi sono degli atomi che per raggiungere l'ottetto condividono due o tre coppie di elettroni. Si parla pertanto di **legame doppio** e **legame triplo**.

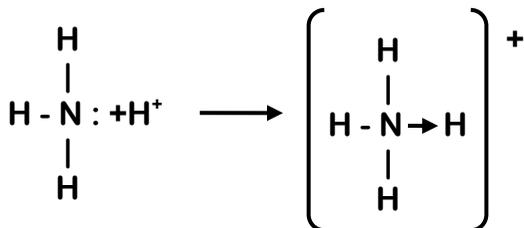
In questo caso e in tutti i casi in cui il legame si stabilisce tra atomi uguali o simili (cioè con differenza di elettronegatività compresa tra 0 e 0,4) la coppia di elettroni è condivisa in egual misura.
Quando due atomi sono uniti da un legame singolo presentano una **lunghezza di legame**. Questa rappresenta la distanza tra i nuclei dei due atomi essa è maggiore rispetto ad un legame doppio, invece il legame doppio ha una lunghezza maggiore rispetto ad un legame triplo.

Legame singolo tra due atomi di carbonio

Legame doppio tra due atomi di carbonio

Legame triplo tra due atomi di carbonio

5.5 Polarità del legame covalente

Quando in una molecola la coppia di elettroni è condivisa da atomi uguali che presentano stessa elettronegatività o valori vicini, questa si distribuisce tra i due atomi in maniera simmetrica, e produce molecole apolari in cui la coppia elettronica si distribuisce simmetricamente tra i due nuclei, come ad esempio le molecole di H_2, Cl_2, O_2.
Ma se atomi di diversi elementi condividono una o più coppie elettroniche, queste saranno spostate verso l'atomo più elettronegativo (quando la differenza di elettronegatività è compresa tra 0,4 e 1,9). Nel caso della molecola di HCl (acido cloridrico), il cloro è più elettronegativo dell'idrogeno e quindi attrae maggiormente a sé gli elettroni, che risulteranno spostati verso il Cl. La molecola, che costituisce un dipolo elettrico, nel complesso è neutra ma avrà delle cariche parziali opposte che vengono indicate con $\boldsymbol{\delta^+}$ o $\boldsymbol{\delta^-}$ poste sul simbolo dell'elemento. E il legame prende il nome di **covalente polare.**
Quindi la coppia elettronica di legame sarà spostata verso l'atomo di Cl che fra i due rappresenta quello più elettronegativo.

5.6 Il legame covalente dativo

I due elettroni impegnati nel legame covalente generalmente provengono da due atomi diversi, ma in alcuni casi la coppia di elettroni deriva da un solo atomo che prende il nome di atomo donatore, mentre l'altro è l'atomo accettore. Si parla dunque di **legame covalente dativo**.
Il legame covalente dativo si forma se l'atomo donatore ha già raggiunto l'ottetto e presenta ancora una o più coppie di elettroni da condividere con un atomo accettore che deve ancora raggiungere l'ottetto.

Nel caso del covalente dativo il legame viene rappresentato con una freccia che indica quale dei due è l'elemento donatore e quale l'accettore.

H
|
H - N : +H⁺ ⟶ [H | H - N → H | H]⁺

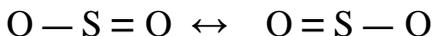
$$H-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{N}}:+H^+ \longrightarrow \left[H-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{N}}\rightarrow H\right]^+$$

5.7 Risonanza

Non sempre si può rappresentare una molecola con la struttura di Lewis, se consideriamo l'anidride solforosa (SO_2) per rispettare la regola dell'ottetto lo zolfo dovrebbe formare un legame semplice con un atomo di ossigeno e uno doppio con l'altro.

$$O - S = O$$

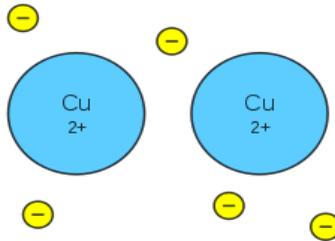
Ma i dati ottenuti con le misure sperimentali danno risultati identici per le lunghezze del legame dello zolfo, intermedie tra un legame semplice e uno doppio.

Per spiegare ciò Linus Pauling introdusse il concetto di **formule di risonanza**, la vera formula dell'anidride solforosa risulta dalla combinazione di due strutture aventi tra loro una freccia a due punte, che sta ad indicare che la struttura reale è intermedia tra le due strutture.

$$O - S = O \leftrightarrow O = S - O$$

Ma la formula che rappresenta la molecola reale di SO_2 è:

$$O\overline{----}S\overline{----}O$$

5.8 Il legame metallico

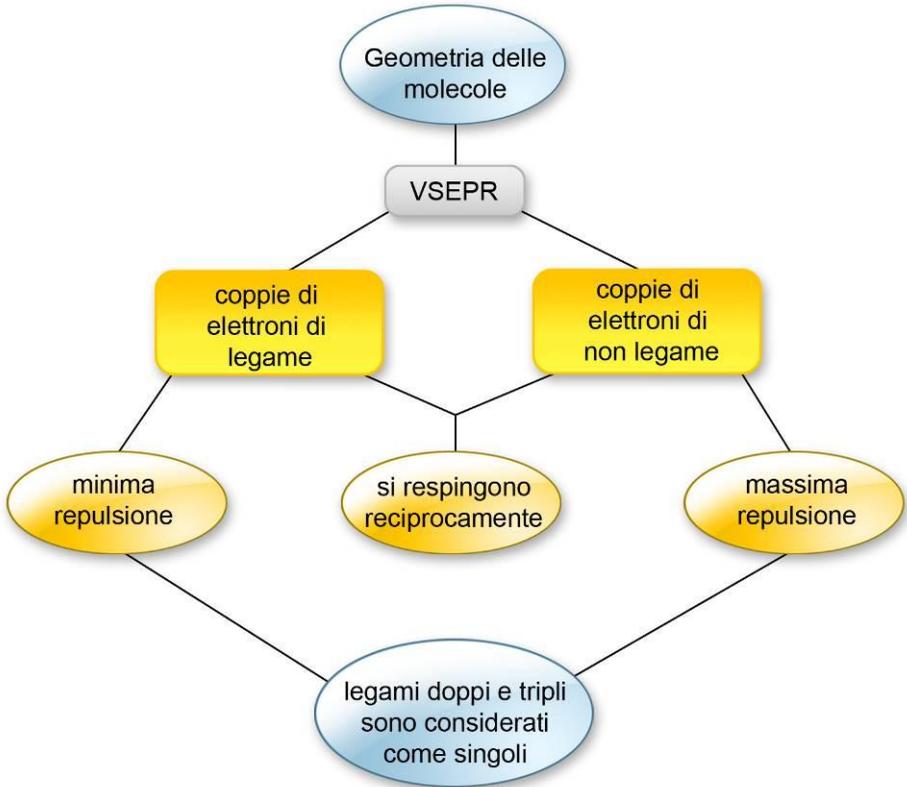
I metalli presentano proprietà particolari: sono solidi a temperatura ambiente tranne il mercurio, sono malleabili, lucenti e sono dei buoni conduttori di corrente elettrica e di calore.
Presentano delle strutture molto compatte, gli atomi si legano con dei **legami metallici** riducendo al minimo le distanze tra loro.
Possiedono una bassa energia di ionizzazione e di elettronegatività di conseguenza gli elettroni esterni sono attratti debolmente dai loro nuclei e vengono persi con facilità per formare cationi.
I cationi si dispongono in maniera regolare formando un reticolo cristallino immerso tra gli elettroni che sono liberi di muoversi, infatti non sono atomi neutri ma ioni, tutti carichi dello stesso segno, che si trovano avvolti in un gas di elettroni mobili e che costituiscono la "colla" che tiene unito il reticolo.
Le proprietà caratteristiche dei metalli sono dovute proprio alla libertà di movimento degli elettroni in tutto il metallo.

Approfondimenti

Esperienza sul legame chimico
http://www.itchiavari.org/chimica/lab/legame.html
Legami chimici
http://www.ovo.com/legami-chimici
Crea una molecola, gioco
http://www.learn4good.com/games/educational-learning-activities/chemistrygame.htm
Tipi di legami chimici, video
http://www.oilproject.org/lezione/tipi-di-legami-chimici-definizioni-ed-esempi-3434.html

Test di fine capitolo

I legami chimici
http://www.matematicamente.it/test-chimica-superiori/587-chimica-superiori/8458-i-legami-chimici
I legami chimici, domande tratte dai test di ammissione a medicina
http://www.matematicamente.it/test-chimica-superiori/587-chimica-superiori/8459-i-legami-chimici-dai-test-di-ammissione-a-medicina

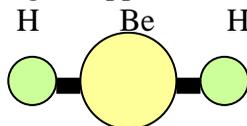
link verificati il 09/02/2014

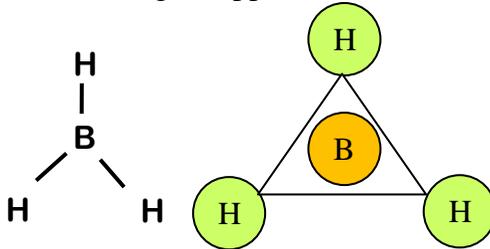
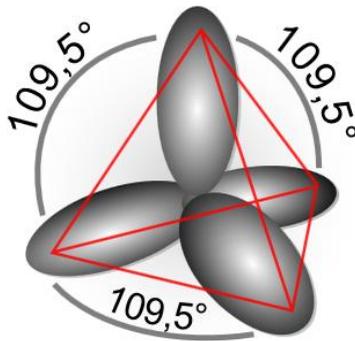
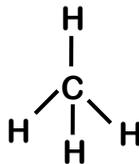
6. Geometria molecolare e forze intermolecolari

6.1 Geometria molecolare: modello VSEPR

La forma geometrica della molecola viene determinata dalla disposizione spaziale degli atomi da cui dipendono alcune proprietà chimiche e fisiche.
Vi sono diversi metodi per studiare la forma delle molecole, infatti nel 1957 Ronald Nyholm e Ronald Gillespie proposero il metodo della **repulsione delle coppie elettroniche di valenza**, indicato con l'acronimo **VSEPR** (*Valence Shell Electron Pair Repulsion*). Esso si basa sul fatto che le coppie di elettroni di valenza che circondano un atomo tendono a respingersi e si dispongono tra loro il più lontano possibile nello spazio.
Bisogna tener conto del fatto che la repulsione è minore nelle coppie elettroniche di legame, che sono quelle impegnate nei legami, rispetto a quelle libere (di non legame). Per questo motivo distinguiamo due tipi di molecole:

- molecole che presentano coppie elettroniche impegnate nella formazione di legami e non hanno coppie elettroniche libere
- molecole con coppie elettroniche libere.

6.2 Molecole con coppie elettroniche condivise

Nell'idruro di berillio, BeH_2, il Be ha due coppie di elettroni impegnate entrambe nel legame con l'idrogeno, queste si respingono e per essere alla massima distanza formano un angolo di 180°; la molecola assume **forma lineare** così come ogni molecola di tipo AX_2, dove A indica l'atomo centrale e X ogni coppia di elettroni condivisa.

Nell'idruro di boro, BH_3, il boro ha tre coppie elettroniche impegnate nella formazione di legami covalenti con l'idrogeno. Per ottenere la massima distanza tra loro, le tre coppie di elettroni si dispongono a 120°. La molecola BH_3 assume la forma di un triangolo col boro al centro e gli idrogeni ai vertici. Assume forma **planare triangolare** o

trigonale piana, così come ogni molecola di tipo AX_3, rappresenta con A l'atomo centrale e con *X* ogni coppia di elettroni condivisa.

Se consideriamo la molecola del metano CH_4, l'atomo centrale è il carbonio C ed è legato con legami covalenti a quattro atomi di idrogeno, le quattro coppie elettroniche si respingono in maniera reciproca e disponendosi alla massima distanza formano angoli di 109,5°, assumendo **forma angolare tetraedrica**. Assumono tale forma tutte le molecole del tipo AX_4.

Forma degli orbitali sp3 del carbonio

6.3 Molecole con coppie elettroniche libere

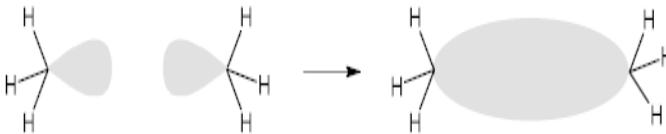
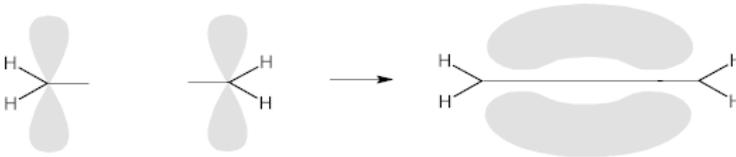
Quando l'atomo centrale presenta sia coppie elettroniche condivise, cioè impegnate in legami con altri atomi, che coppie elettroniche non condivise, le molecole avranno forme diverse da quelle descritte.
L'ammoniaca NH_3, data la sua formula, farebbe supporre una forma triangolare planare, ma poiché l'azoto presenta anche una coppia elettronica non condivisa oltre a quelle impegnate nei legami con l'idrogeno, assume una forma tetraedrica ma con gli angoli ristretti di 107,3° anziché di 109,5°. La forma assunta è di una **piramide trigonale**, come tutte le molecole di tipo AX_3Y, dove X rappresenta le coppie elettroniche condivise, e Y quelle non condivise.

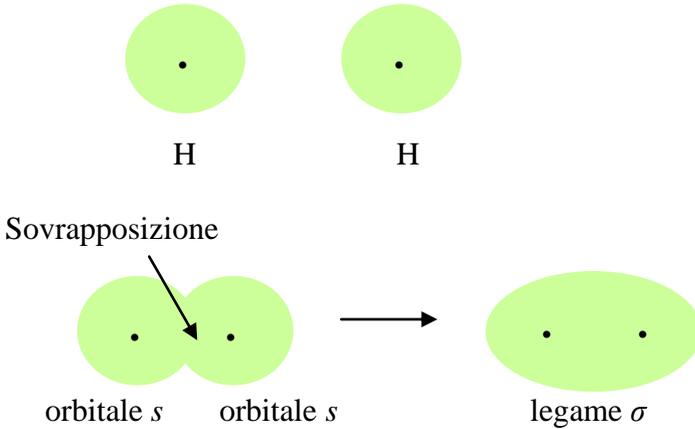
Nella molecola d'acqua H_2O, l'atomo centrale di ossigeno possiede due coppie di elettroni condivise e due coppie libere. Gli angoli di legame sono di 104,5°; la molecola assume forma a **V**, o forma **angolare** che è valida per tutte le molecole di tipo AX_2Y_2.

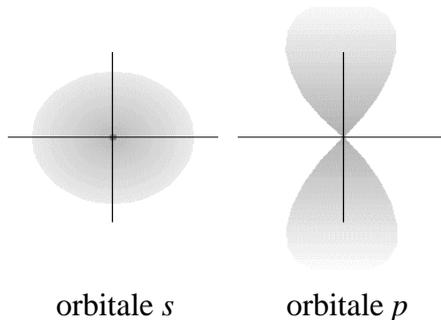
6.4 La teoria VSEPR per i legami multipli

Per quanto riguarda la geometria delle molecole con legami multipli, la teoria VSEPR considera questi legami come dei legami singoli.
Quindi la molecola di CO_2, anidride carbonica, O=C=O, presenta due doppi legami ma assume forma lineare come avviene per i legami semplici.
Così la molecola di HCN, cianuro di idrogeno, avrà struttura lineare perché presenta un legame singolo e uno triplo.

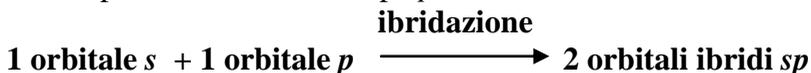
6.5 Teoria del legame di valenza

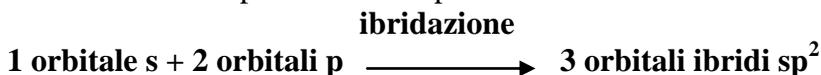
Non tutte le molecole rispettano la regola dell'ottetto: il fluoruro di boro BF_3 presenta intorno al boro un numero inferiore di elettroni, nello specifico solo sei, il pentacloruro di fosforo PCl_5 invece presenta intorno al fosforo addirittura dieci elettroni.
Nel 1930 Pauling propose la t**eoria del legame di valenza** (Valence Bond, VB) che spiega la formazione dei legami tenendo conto degli orbitali molecolari esterni e non della regola dell'ottetto.
Quando due atomi si avvicinano per formare un legame i loro orbitali si sovrappongono per formare un **orbitale di legame**. Gli orbitali per sovrapporsi devono avere un solo elettrone spaiato. La sovrapposizione può essere di tipo **σ** (sigma) o di tipo **π** (pi greco).

Orbitale molecolare σ

Orbitale molecolare π

Se esaminiamo la molecola di idrogeno H_2, i due atomi di H sono uniti con legame covalente, dato dalla sovrapposizione di due orbitali atomici *s*, si forma così l'**orbitale molecolare di legame σ** e il relativo legame prende il nome di **legame σ**.
L'orbitale σ ha forma ellissoidale ed è simmetrico intorno all'asse che congiunge i due nuclei.

Un orbitale di tipo σ si forma anche dalla sovrapposizione frontale di due orbitali atomici *p*, come avviene per la molecola di fluoro F_2.
In altre molecole quando gli orbitali atomici *p* dei due atomi sono disposti in maniera parallela, la sovrapposizione degli orbitali avviene lateralmente e non frontalmente. Quando avviene ciò si forma un altro tipo di legame detto π, formato da due lobi che si estendono al di sopra e al di sotto dell'asse internucleare.
Il legame π si forma solo nei legami multipli, quindi se il legame è singolo si tratta di un legame σ.

orbitale *s* orbitale *p*

6.6 Orbitali ibridi

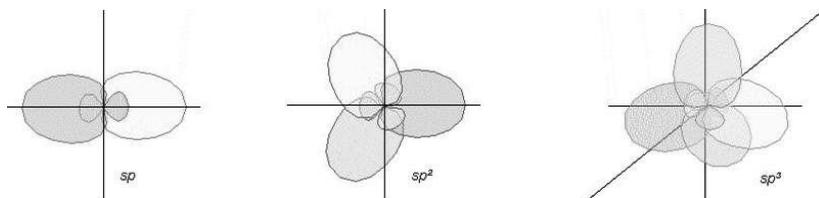
Il modello VSEPR non riusciva a spiegare come gli atomi legandosi formano gli orbitali atomici, né il motivo per il quale elementi come il berillio, il boro e il carbonio formano legami covalenti e per giunta equivalenti.
Pauling introdusse pertanto gli **orbitali ibridi**, che si formano attraverso un mescolamento di orbitali atomici e assumono una nuova forma. Questo processo prende il nome di **ibridazione**; gli orbitali ibridi che si formeranno saranno tanti quanti gli orbitali atomici di origine che hanno energia simile.
Ad esempio, il berillio possiede configurazione elettronica esterna $2s^2$ e quindi nella molecola di cloruro di berillio ($BeCl_2$) non dovrebbe formare i due legami covalenti. All'atto della formazione dei legami con i due atomi di cloro invece un elettrone *2s* del Boro eccitato si trasferisce ad un orbitale *2p* vuoto, a questo punto il berillo può formare i due legami, l'equivalenza tra di essi è dovuta all'ibridazione.
Questa è un'ibridazione di tipo ***sp***, dovuta al mescolamento di un orbitale di tipo *s* e un orbitale di tipo *p*.

ibridazione
1 orbitale *s* + 1 orbitale *p* ⟶ **2 orbitali ibridi *sp***

I due orbitali ibridi *sp* si dispongono alla massima distanza angolare possibile che corrisponde a 180°, quindi la molecola $BeCl_2$ avrà una struttura lineare, Cl-Be-Cl.
Esistono tre tipi di ibridazioni: ***sp***, sp^2, ed sp^3.
Lo stesso ragionamento si può fare per il boro, la cui configurazione elettronica è $2s^2 2p^1$, quindi non dovrebbe essere trivalente come avviene nella molecola di BF_3. Il B prima di formare i legami con il fluoro trasferisce un elettrone *2s* a *2p*, ottenendo tre elettroni spaiati, e tre nuovi orbitali ibridi di tipo sp^2 che si dispongono tra loro alla massima distanza possibile corrispondente 120°.

ibridazione
1 orbitale s + 2 orbitali p ⟶ **3 orbitali ibridi** sp^2

Infine abbiamo l'ibridazione di tipo ***sp³***, che si realizza nella molecola di metano CH_4. Anche in questo caso, il carbonio, al momento di formare i legami, trasferisce un elettrone *2s* all'orbitale *2p* vuoto.
Si formano quattro nuovi orbitali ibridi *sp³* dall'interazione di un orbitale *s* e tre orbitali *p*, in ognuno di essi è presente un elettrone spaiato che formerà un legame con l'idrogeno.

Ibridazione

1 orbitale s + 3orbitali p $\longrightarrow$ **4 orbitali ibridi sp^3**

Gli orbitali *sp^3* si dispongono alla massima distanza angolare possibile, verso i vertici di un tetraedro a 109,5°.

Rappresentazione grafica degli orbitali ibridi sp, sp^2, sp^3

6.7 Teoria degli orbitali molecolari

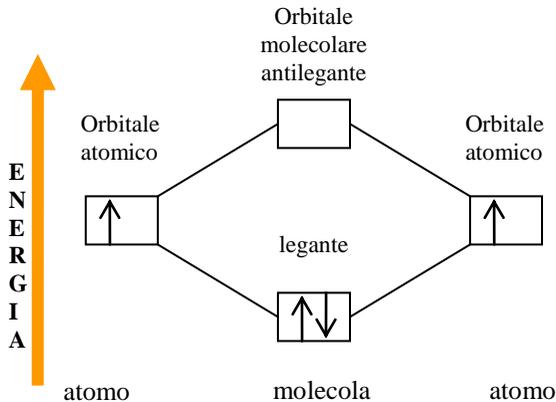
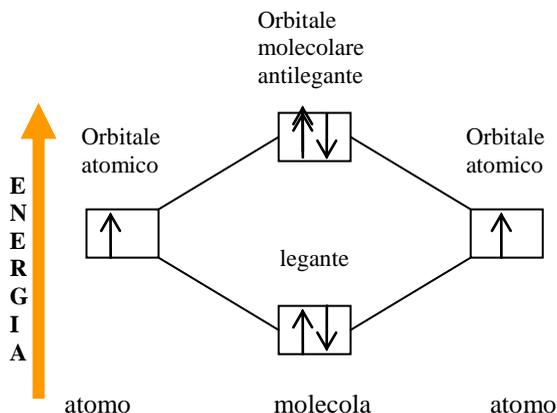
La teoria del legame di valenza sostiene che gli elettroni impegnati nella formazione di legami siano disposti tra i due atomi, invece secondo la **teoria degli orbitali molecolari** (**OM**) gli elettroni impegnati in legami sono disposti in tutta la molecola.
Gli **orbitali molecolari** si ottengono sommando gli orbitali atomici degli atomi di una molecola, e possono essere di due tipi:

- **orbitali molecolari leganti** favoriscono la formazione di legami in quanto vi è una maggiore possibilità di trovare la coppia di elettroni nella zona tra i nuclei atomici, hanno un'energia minore rispetto a quella degli orbitali atomici da cui si originano;
- **orbitali antileganti** impediscono la formazione di legami in quanto la coppia elettronica si trova all'esterno della zona tra i nuclei ed esercita una certa repulsione tra di essi, invece hanno

un’energia maggiore rispetto a quella degli orbitali atomici da cui si originano.

Per tale motivo una molecola si forma se il numero degli elettroni negli orbitali molecolari leganti è maggiore rispetto a quelli presenti negli orbitali antileganti.

Il numero di orbitali molecolari è uguale al numero degli orbitali atomici che si combinano per formarli.

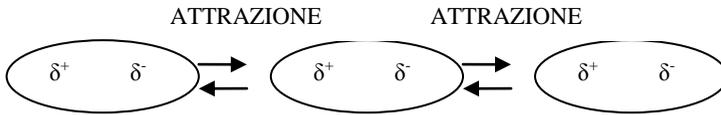
Prendiamo per esempio la molecola di idrogeno H_2. Possiamo osservare nel diagramma sottostante che gli elettroni si localizzano prima nell’orbitale legante che ha minore energia. Siccome la molecola di idrogeno possiede solo due elettroni, essi si posizioneranno nell’orbitale legante, la molecola quindi avrà minore energia e sarà più stabile.

Nel caso dell’elio la molecola non può formarsi perché avrebbe energia più elevata (quindi sarebbe meno stabile) dei due atomi singoli non ancora legati.

Ipotetica ma impossibile molecola di elio

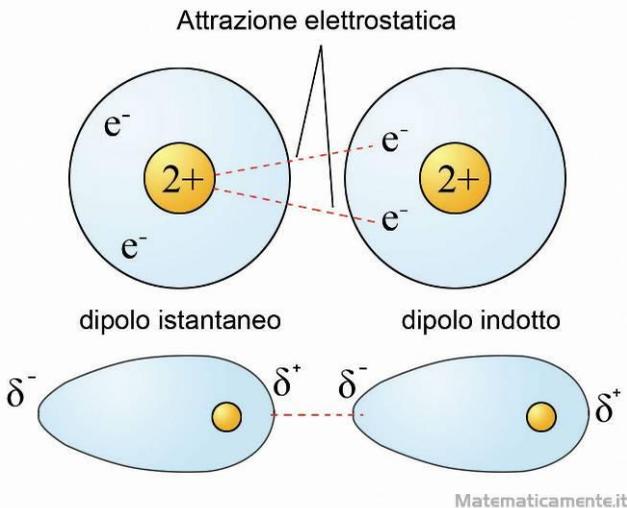
6.8 Le forze intermolecolari

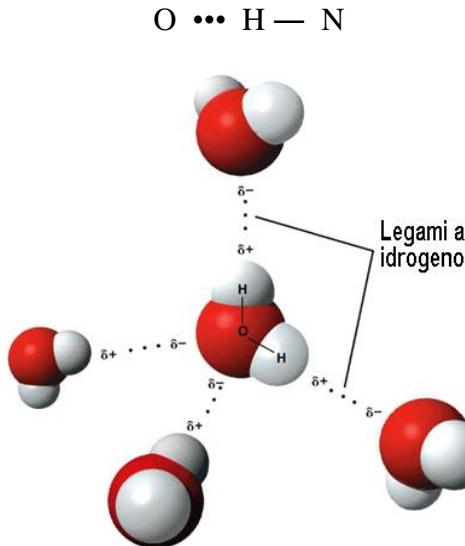
I legami visti precedentemente riguardano forze di attrazione intramolecolari cioè che si realizzano all'interno di una molecola.
Adesso esamineremo i **legami intermolecolari**, che si instaurano tra molecole, detti anche **forze di van der Waals**, dal nome del fisico olandese Johannes Diderik van der Waals che per primo li ha studiati.
Sono dei legami deboli in quanto hanno un'energia compresa tra 0,1 KJ/mol e 40 KJ/mol, inferiore rispetto ai legami intramolecolari che varia tra 100KJ/mol e 700 KJ/mol.
Tali legami sono dovuti all'attrazione tra cariche opposte, grazie ad essi la materia può esistere allo stato solido e liquido, altrimenti esisterebbe solo allo stato gassoso.
Le forze intermolecolari di van der Waals sono di due tipi:

- forze dipolo-dipolo;
- forze di London;

6.9 Forze dipolo-dipolo

Quando due o più molecole polari vengono a trovarsi vicine, l'estremità positiva di una di esse è rivolta verso l'estremità negativa di un'altra, generando un'attrazione elettrostatica tra di esse, che prende il nome di attrazione **dipolo-dipolo**.

6.10 Forze di London

Le interazioni tra molecole non polari furono studiate dal chimico tedesco Fritz London, egli ipotizzò che quando due molecole non polari (come quelle costituite da atomi uguali) si avvicinano per un istante, diventano polarizzate (dipolo istantaneo o indotto).
Ciò accade per il moto casuale degli elettroni che risulta caotico e quindi in grado di sbilanciare, per qualche istante, la distribuzione della carica elettrica della molecola.
Quindi le **forze di London** sono interazioni tra molecole vicine dotate di **dipoli temporanei**.
Tali forze sono molto deboli e di durata breve, aumentano con le dimensioni delle molecole e con la massa molecolare, in quanto più grandi sono le molecole, più elettroni sono presenti in esse con maggiore probabilità di formare dipoli.

6.11 Legame a idrogeno

Il **legame a idrogeno** è un'interazione dipolo-dipolo più intensa rispetto alle altre forze intermolecolari. Esso avviene tra un atomo di idrogeno di una molecola polare con parziale carica positiva e un atomo elettronegativo (F,O,N) di un'altra molecola polare. L'idrogeno si lega mediante una coppia di elettroni non condivisa presente sull'elemento elettronegativo. Il processo si ripete con altre molecole adiacenti portando alla formazione di aggregati.
La forza del legame a idrogeno risulta intermedia tra quella degli altri legami intermolecolari e quella di legami intramolecolari.
Questo legame è ininfluente sulle proprietà chimiche ma influenza quelle fisiche come il punto di ebollizione, la viscosità e la solubilità delle sostanze.
Viene rappresentato con una linea punteggiata tra l'idrogeno e l' atomo elettronegativo con cui si lega. Come si può vedere nell'esempio in basso.

Rappresentazione del legame idrogeno che si instaura tra più molecole di acqua.

Approfondimenti

Geometria molecolare
http://farmacia.unich.it/chimin/didattica/cgc/geometriamolecole_8.pdf
Orbitali atomici, animazione
http://dwb4.unl.edu/chemAnime/ATORBITD/ATORBITD.html
Ibridazione degli orbitali atomici, animazioni
http://dwb4.unl.edu/chemAnime/SP11ORBD/SP11ORBD.html
http://dwb4.unl.edu/chemAnime/SP21ORBD/SP21ORBD.html
http://dwb4.unl.edu/chemAnime/SP3SORB1/SP3SORB1.html
Geometria molecolare VSEPR, animazione
http://didattica-online.polito.it/CHIMICA/dismic/filmati/05_forma_e_polarita_delle_molecole/geometry_of_molecules_VSEPR.swf

Test di fine capitolo

Geometria molecolare e forze intermolecolari
http://www.matematicamente.it/test-chimica-superiori/587-chimica-superiori/8460-geometria-molecolare-e-forze-intermolecolari
Geometria molecolare, domande dai test di ammissione a medicina
http://www.matematicamente.it/test-chimica-superiori/587-chimica-superiori/8461-geometria-molecolare-dai-test-di-ammisisone-a-medicina

link verificati il 09/02/2014

7. Solidi, liquidi e gas

7.1 I solidi

Materia è tutto ciò che ci circonda, presenta una massa ed occupa uno spazio, è costituita da particelle (atomi, molecole o ioni) tenute insieme da una forza detta forza di coesione che può essere forte o debole, a seconda dello stato di aggregazione che presenta.
Nello **stato solido** le particelle che costituiscono la materia si dispongono in maniera ordinata, secondo uno schema geometrico detto **reticolo cristallino**, in cui vi è un'unità fondamentale che si ripete regolarmente nella tre direzioni dello spazio, la **cella elementare**.
Le particelle sono dotate di un'energia propria e possono muoversi in maniera limitata poiché sono unite ad altre particelle, la forza di coesione risulta maggiore rispetto agli altri stati di aggregazione. Per tali motivi i solidi hanno un volume proprio ed una forma ben definita.
Il tipo di struttura ne permette la distinzione in:

- solidi molecolari polari;
- solidi molecolari apolari;
- strutture giganti covalenti;
- strutture giganti metalliche;
- strutture giganti ioniche.

Solidi molecolari polari: in questi solidi le molecole polari si legano con legami dipolo-dipolo o con legami idrogeno, hanno bassi punti di fusione e sono cattivi conduttori di elettricità. Esempi sono lo zucchero e il ghiaccio.
Solidi molecolari apolari sono quei solidi in cui le molecole sono legate tra loro da forze di van der Waals, anche questi hanno bassi punti di fusione, sono teneri e cattivi conduttori di elettricità e calore. Un esempio di solido molecolare apolare è la naftalina. Per poterli osservare allo stato solido si deve mantenere bassa la temperatura, infatti è sufficiente un piccolo incremento termico perché non conservino questo stato fisico.
Le **strutture giganti covalenti** sono solidi i cui atomi sono tenuti insieme da legami covalenti a catena. Il solido in questione è molto duro e resistente e ha un elevato punto di fusione. Un esempio è il diamante.
Le **strutture giganti metalliche** sono atomi di metalli uniti da legami forti ma più deboli rispetto al legame covalente: il legame metallico.

Gli elettroni esterni dei metalli sono liberi di muoversi nel metallo e ciò conferisce le caratteristiche proprie dei metalli: l'essere dei buoni conduttori di elettricità e di calore, la duttilità, la malleabilità e la lucentezza. Il rame ne è un esempio.
Strutture giganti ioniche, sono strutture giganti formate da ioni di cariche opposte che si attraggono, tenuti insieme da legami ionici. Possiamo ricordare il cloruro di sodio o sale da cucina. Tali sostanze presentano un elevato punto di fusione.

7.2 I liquidi

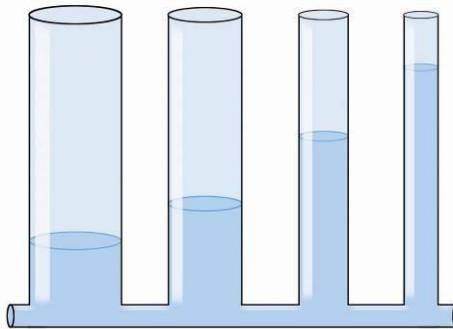
I **liquidi** sono forme fluide della materia che possiedono una superficie ben definita ma assumono la forma del recipiente che li contiene. Le particelle hanno una forza di coesione di medio grado, sono sempre unite le une alle altre come per i solidi ma possono muoversi poiché non vi è una struttura ordinata come nei solidi.
Le proprietà che caratterizzano i liquidi sono: viscosità e tensione superficiale.
La **viscosità** è la proprietà più caratteristica dei liquidi, rappresenta la resistenza al flusso. Un liquido viene definito viscoso quando fluisce con difficoltà, ad esempio il miele. La viscosità diminuisce all'aumentare della temperatura.

Viscosità del miele

Un'altra proprietà caratteristica dei liquidi è quella di possedere una superficie ben definita e liscia, come se in superficie vi fosse una pellicola, questa è la **tensione superficiale**, dovuta alla tendenza delle molecole di superficie ad essere attratte verso l'interno di un liquido. Maggiore è la tensione superficiale più compatta sembra essere la superficie del liquido. Anche la forma sferica delle goccioline d'acqua è

dovuta alla tensione superficiale, perché le molecole della superficie esterna della goccia sono attratte verso l'interno del liquido.
Come accade per la viscosità anche la tensione superficiale diminuisce all'aumentare della temperatura.

Alcuni insetti sfruttano la tensione superficiale per "camminare" sull'acqua.

Connessa alla tensione superficiale è l'**azione capillare** o **capillarità**, cioè l'innalzamento di un liquido in un tubicino sottile. Ciò avviene quando c'è attrazione tra le molecole del liquido e quelle della superficie interna del tubicino, come accade per i tovagliolini di carta che assorbono l'acqua grazie ai piccolissimi canali presenti tra le fibre della carta.

L'azione capillare è maggiore nei tubi più piccoli

vengono definiti **cristalli liquidi** alcune sostanze che hanno le particelle ordinate come i solidi ma sono fluidi.

7.3 Evaporazione ed ebollizione

Le particelle dei liquidi sono libere di muoversi in quanto presentano forze di coesione di medio grado. Il passaggio di stato da liquido ad aeriforme, se avviene a temperatura inferiore a quella di ebollizione, prende il nome di **evaporazione.** Può avvenire a qualsiasi temperatura e consente alle particelle superficiali di staccarsi tra loro e mescolarsi all'aria. Se la temperatura è più elevata avviene più velocemente. La velocità di evaporazione dipende anche dalla superficie: maggiore è la superficie più velocemente avviene l'evaporazione.
La tendenza che ha un liquido ad evaporare si definisce **tensione di vapore.** Essa è diversa per ogni liquido e rappresenta la pressione che viene esercitata dalle particelle di liquido che sono passate allo stato gassoso, inoltre dipende dalla temperatura.
L'**ebollizione** invece riguarda tutta la massa del liquido e non solo la superficie, infatti all'interno del liquido si formano delle bolle di vapore che salgono in superficie. Il calore dato al liquido fa aumentare il disordine esistente tra le particelle del liquido, facendole separare. Il calore quindi permette ai legami tra le particelle di rompersi.

7.4 I gas

I **gas** come i liquidi sono forme fluide della materia che hanno la tendenza a riempire qualsiasi recipiente. Vi è una bassa forza di coesione delle particelle che non sono unite le une alle altre, ma si muovono liberamente in tutto lo spazio disponibile.
Per poter definire con esattezza un gas dobbiamo indicare contemporaneamente il volume (V), che viene indicato in decimetri cubici, la pressione (P) indicata in atmosfere, il cui valore è dato dal rapporto tra forza e superficie $P = F/S$, e temperatura indicata con T per la scala Kelvin o t per i gradi centigradi.
Queste grandezze sono connesse tra loro da relazioni matematiche, le leggi dei gas.
In tutti i gas a pressioni non molto elevate, le molecole sono libere le une dalle altre, infatti sono molto sensibili alle variazioni di temperatura, pressione e volume.

I gas ideali

Il comportamento appena descritto si può spiegare facendo riferimento alla teoria cinetico-molecolare che utilizza il modello di gas ideale o perfetto, le cui particelle presentano precise caratteristiche. Queste cioè devono essere:

- puntiformi, quindi avere un volume trascurabile rispetto a quello occupato da tutto il gas,
- capaci di non attrarsi reciprocamente perché distanti tra loro,
- capaci di movimento caotico spostandosi in tutte le direzioni, entrando in collisione elastica con le altre particelle del gas e con le pareti del contenitore senza disperdere energia,

Un simile modello di gas descrive il comportamento anche dei gas reali, quando questi si trovano a temperatura superiore a quella di liquefazione e risultano rarefatti.

Legge di Boyle (legge isoterma)

Questa legge risulta valida per i gas a comportamento ideale e a temperatura costante.
Robert Boyle (1662) dimostrò che *il volume occupato da un gas è inversamente proporzionale alla pressione cui è sottoposto, se la temperatura è costante*.
La legge si esprime così:

$$P \times V = K \qquad \text{se } t = \text{costante.}$$

Questa legge si può verificare sperimentalmente usando un cilindro munito di un pistone mobile, nel quale è contenuto il gas. Il pistone permette di variare il volume: se il pistone scende lungo il cilindro il volume diminuisce e la pressione del gas aumenta. Dimezzando o riducendo ad un terzo il volume del gas la pressione di questo raddoppia o triplica.
Riportando in un diagramma i valori di pressione e volume si otterrà una curva che è caratteristica della proporzionalità inversa.

Legge di Gay-Lussac (legge isocora)

Joseph - Louis Gay-Lussac (1802) constatò che se un gas, a volume costante, aumenta di temperatura, per ogni grado centigrado aumentato, la pressione aumenta di $\frac{1}{273}$ della pressione iniziale.

Quindi si scrive: $\frac{P}{T(K)} = K$ se V = costante

Utilizzando sempre un cilindro che contiene il gas, questa volta con il pistone bloccato (V = cost), variando la temperatura del gas, si osserva che se la temperatura raddoppia o triplica anche la pressione raddoppia o triplica.
Riportando pressione e temperatura in un diagramma si otterrà una retta passante per l'origine, il che dimostra che le due grandezze sono direttamente proporzionali.

Legge di Charles (legge isobara)

Nel 1787 Jacques Charles descrisse la dilatazione di un gas che, per ogni grado centigrado di aumento di temperatura, vede aumentare il volume di $\frac{1}{273}$ del volume iniziale.
La relazione si esprime:

$$\frac{V}{T(K)} = K \qquad \text{se } P = \text{costante}$$

Infine, in un cilindro con pistone mobile si immette un gas di cui si fa variare la temperatura, ne consegue uno scorrimento del pistone che adeguerà il volume mantenendo così la pressione costante. Anche questo diagramma rappresenta la relazione tra volume e temperatura assoluta con una retta passante per l'origine provando che le due grandezze sono direttamente proporzionali.

Equazione di stato dei gas ideali

Nelle tre leggi dei gas appena descritte uno dei tre parametri (p,V, T) era vicendevolmente tenuto costante, mentre variavano gli altri due.
Se invece variano contemporaneamente tutti e tre, il comportamento del gas si può descrivere mettendo in relazione tra loro le tre leggi. Ne scaturisce una relazione detta **equazione di stato dei gas**, valida per qualunque quantità di gas a *n* costante.
Questa equazione è espressa da:

$$p\,V = n\,R\,T$$

dove p = pressione in bar o in atm,
V = volume in litri,
n = numero di moli del gas,
R = costante universale dei gas pari a 0,0821 L · atm /mol · K,
T = temperatura in K

Si riferisce ai gas ideali, ma, con una buona approssimazione, anche a quelli reali e consente di
calcolare la variabile ignota (p, V, T, n) quando sono note le altre tre.

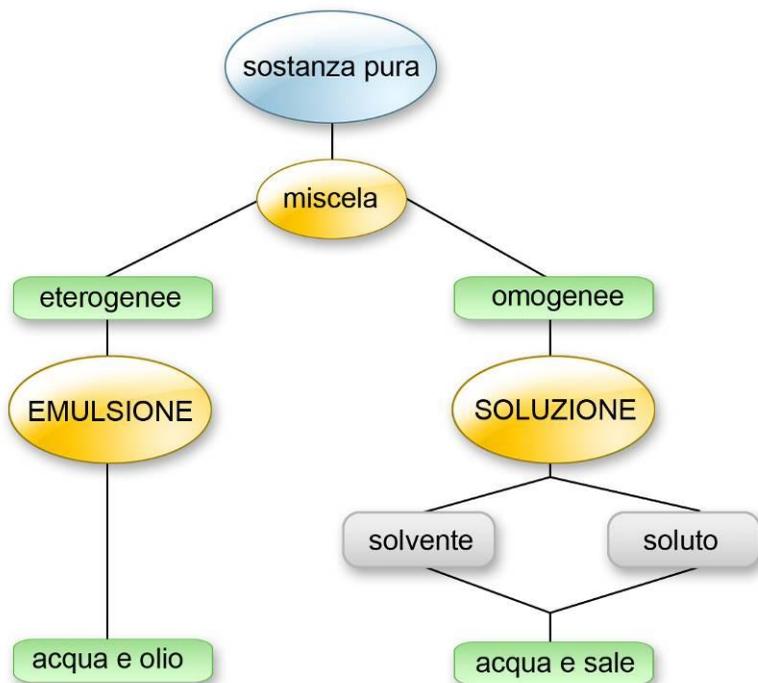
Approfondimenti

Video che mostra la tensione superficiale
http://www.youtube.com/watch?v=kjJhWyBzWVU
Le proprietà dei gas, animazione
http://www.mhhe.com/physsci/chemistry/essentialchemistry/flash/gasesv6.swf

Test di fine capitolo

http://www.matematicamente.it/test-chimica-superiori/587-chimica-superiori/8463-solidi-liquidi-e-gas
http://www.matematicamente.it/test-chimica-superiori/587-chimica-superiori/8464-solidi-liquidi-e-gas-dai-test-di-ammissione-a-medicina

link verificati il 09/02/2014

8. Avvio della stechiometria delle soluzioni

8.1 Miscele e soluzioni

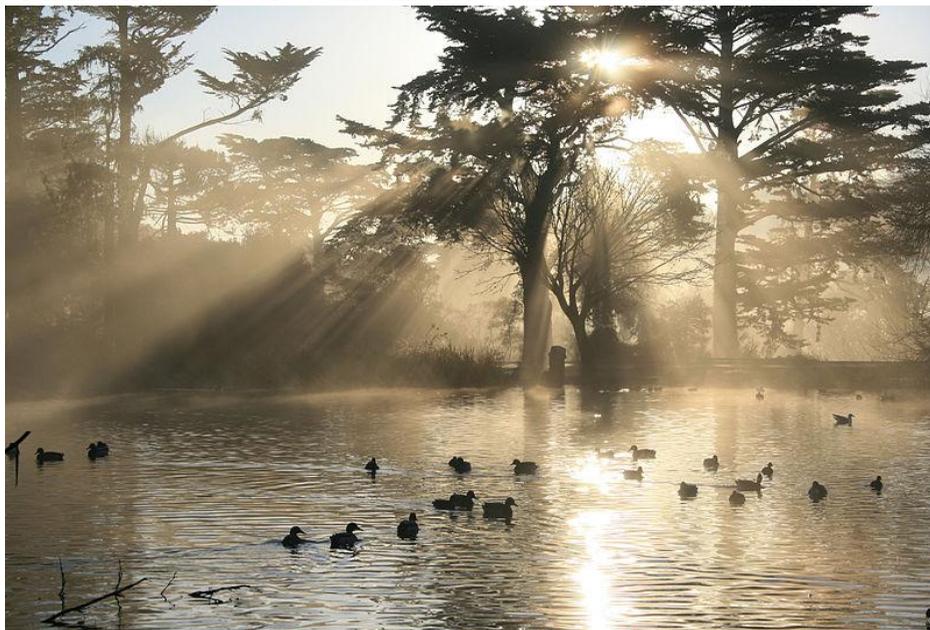
La maggior parte di solidi, liquidi e gas sono **miscele** di sostanze, quindi non sono formate da una sola specie chimica, ma da un insieme di specie chimiche.
Quando una sostanza è costituita da una sola specie chimica prende il nome di **sostanza pura**,
Le miscele possono essere eterogenee oppure omogenee.

- Le **miscele eterogenee** sono formate da composti che sono distinguibili ad occhio nudo o con l'aiuto di un microscopio. Ad esempio il latte, visto al microscopio, risulta costituito da minuscole goccioline di grasso.
- le **miscele omogenee** sono formate da componenti che non sono distinguibili neppure osservandole con un microscopio, ad esempio lo sciroppo.

Le miscele omogenee si dicono **soluzioni**, esse sono costituite da un componente presente in maggiore quantità che prende il nome di **solvente** e uno in quantità minore che prende il nome di **soluto**. Spesso il solvente è l'acqua che, grazie alla capacità di sciogliere moltissimi soluti, è detta solvente universale.
Ad esempio, se sciogliamo dello zucchero in un bicchiere d'acqua otteniamo una soluzione in cui lo zucchero rappresenta il soluto, l'acqua il solvente e nell'insieme formano la soluzione.
Le soluzioni possono essere formate da sostanze che possono trovarsi in stati diversi di aggregazione, in base a ciò le distinguiamo in:

- **soluzione di un solido in un liquido**, ad esempio lo zucchero sciolto in acqua;
- **soluzione di un liquido in un altro liquido**, ad esempio il brandy formato da acqua ed alcool;
- **soluzione di un gas in un liquido**, ad esempio le acque gassate in cui un gas, come l'anidride carbonica, viene sciolto nell'acqua che è liquida;
- **soluzione di un gas in un altro gas**, prendono il nome di **soluzioni gassose**, ad esempio l'aria che è formata da ossigeno, azoto, argon ed elio;

- **soluzione di un solido in un altro solido**, prendono il nome di **soluzioni solide**, ad esempio le **leghe metalliche** sono formate da più metalli, come il bronzo che è formato da rame e stagno.

Esistono poi i **colloidi** che sono miscele in cui sono sospese particelle "voluminose" con diametro compreso tra 1 e 10 nm, per questo considerati "pseudo-soluzioni". Si possono distinguere dalle soluzioni vere grazie all'**effetto Tyndall** che consiste nel far attraversare il colloide da un fascio di luce e osservare perpendicolarmente alla direzione del raggio. Le voluminose particelle lo disperdono rendendolo visibile all'osservatore come una nebbiolina debolmente luminosa.

Effetto Tyndall

8.2 La concentrazione

Prima di iniziare a parlare di concentrazione, è necessario richiamare il concetto di mole (n): è la quantità di sostanza che contiene un numero ben definito di particelle e questo numero è il numero di Avogadro (N) cioè $6{,}02 \times 10^{23}$.
Per calcolare il numero di moli si usa la formula:

$$n = \frac{m(g)}{MM(g/mol)}$$

dove
m è la massa del campione in grammi
MM la massa molare e si riferisce al peso atomico, molecolare ecc. espresso in g/moli

Due o più soluzioni formate dallo stesso solvente e dallo stesso soluto possono differire per le quantità di soluto e solvente, quindi esse avranno una diversa **concentrazione** che è la composizione quantitativa di una soluzione. Esiste però una quantità massima al di sopra della quale non si può sciogliere altro soluto, quando accade ciò si dice che la soluzione è **satura**. Ad esempio la solubilità del cloruro di sodio a 25°C, in acqua è uguale a 36,2 grammi ogni 100 grammi di acqua, a tale temperatura e nella suddetta quantità di acqua non è possibile sciogliere ulteriore cloruro di sodio.
La concentrazione può essere espressa in diversi modi:

- **percento in peso:** è la quantità di grammi di soluto sciolti in 100 grammi di soluzione. Ad esempio una soluzione acquosa di cloruro di sodio al 20% in peso, è una soluzione che contiene 20 grammi di cloruro di sodio sciolti in 80 grammi di acqua, ha formula:

$$\% \frac{m}{m} = \frac{m(soluto)}{m(soluzione)} 100$$

- **percento in volume:** indica il volume di soluto espresso in mL sciolto in 100 mL di soluzione, ad esempio una soluzione di alcool al 20% in volume, è una soluzione che in ogni 100 mL di soluzione contiene 20 mL di alcool e 80 mL di acqua, ha formula:

$$\% \frac{v}{v} = \frac{v(soluto)}{v(soluzione)} 100$$

- **percento in massa su volume:** indica i grammi di soluto contenuti in 100 ml di soluzione, ha formula:

$$\% \frac{m}{v} = \frac{m(soluto)}{v(soluzione)} 100$$

- la **frazione molare** riguarda ciascuno dei componenti presenti in una soluzione, è il rapporto tra il numero di moli di un componente e il numero di moli totali presenti nella soluzione. Ad esempio, una soluzione formata da 2 moli di alcool e 8 moli di acqua, avrà un numero totali di moli pari a 10. La frazione molare dell'alcool sarà uguale a 2/10 = 0,2, per l'acqua sarà 8/10 = 0,8, ha formula:

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + n_C + ...n_Z}$$

dove
n_A è il numero di moli del componente A,
n_B, n_C, … n_Z il numero totale di moli dei componenti A, B, C, … Z

- la **molarità (m)** è data dal rapporto tra il numero di moli di soluto e la massa del solvente espressa in Kg, ha formula:

$$m = \frac{n}{m(kg)}$$

- la **molarità (M)** è data dal rapporto tra il numero di moli di soluto e il volume di soluzione espresso in litri, ha formula:

$$M = \frac{n}{V(L)}$$

8.3 La solubilità

La **solubilità** è la massima quantità di soluto che può essere sciolto in una certa quantità di solvente. È influenzata dalla natura di soluto e solvente, dalla temperatura e dalla pressione.
Un soluto, per essere solubile in un solvente, deve avere una struttura chimica che leghi il solvente mediante legami dello stesso tipo di quello che tiene unite le sue molecole. Quindi un soluto come lo zucchero che presenta molecole legate tramite legami a idrogeno è solubile in acqua che presenta molecole unite tra loro dallo stesso tipo di legame. Altri soluti tipo i grassi le cui molecole sono unite tra loro da forze di Van der Waals sono solubili in solventi come il benzene. In generale si può dire che **ogni sostanza scioglie bene il suo simile**.
I solventi possono essere classificati in due tipologie in base alle molecole che li compongono. I **solventi polari** come l'acqua e l'alcool metilico sono formati da molecole polari e in essi si sciolgono sostanze polari. I solventi **non polari**, come il benzene e l'etere, sono formati da molecole non polari e in essi si sciolgono sostanze apolari.
La solubilità di una sostanza dipende dalla **temperatura**. Nella maggior parte dei casi la solubilità tende ad aumentare quando aumenta la temperatura. Per i gas è l'inverso, diminuisce quando la temperatura aumenta.
L'influenza che esercita la **pressione** sulla solubilità riguarda solo il soluto in fase gassosa in solvente liquido, maggiore è la pressione esercitata dal gas sopra la soluzione, maggiore è la solubilità del gas stesso, secondo la legge di Henry.

Test di fine capitolo

http://www.matematicamente.it/test-chimica-superiori/587-chimica-superiori/8465-stechiometria-delle-soluzioni
http://www.matematicamente.it/test-chimica-superiori/587-chimica-superiori/8466-stechiometria-delle-soluzioni-dai-test-di-ammissione-a-medicina

9. Come e perché avvengono le reazioni chimiche

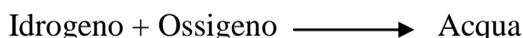
9.1 Le reazioni chimiche

Una **reazione chimica** avviene quando due o più sostanze (reagenti) interagiscono tra loro formando sostanze diverse da quelle di partenza (prodotti).
Una reazione avviene quando si rompono i legami delle molecole dei reagenti e si formano nuovi legami tra le molecole dei prodotti, la collisione tra le molecole è la condizione necessaria per far avvenire una reazione. Esistono reazioni spontanee, ovvero reazioni che avvengono senza un intervento esterno. Ad esempio, un atomo di fluoro reagisce con un altro atomo di fluoro formando una molecola stabile di F_2. La reazione avviene in quanto il fluoro, avendo sette elettroni sul livello più esterno, possiede un'elevata energia per la sua spiccata tendenza a raggiungere la stabilità secondo la regola dell'ottetto, questa reazione può essere paragonata alla discesa di una pallina lungo un piano inclinato, in questo caso la pallina (reagente), non incontrando ostacoli, spontaneamente tende ad occupare un livello energetico più basso (prodotti).
Se i reagenti sono già stabili è difficile che avvenga una reazione, pertanto c'è bisogno di un intervento esterno. Questa situazione può essere paragonata a una pallina che scivola lungo un piano inclinato ma che durante il suo percorso incontra un dosso: la pallina tenderà a posizionarsi e a fermarsi nel dosso e quindi a raggiungere un equilibrio, persisterà in questo stato fino a quando non verrà posta sulla sommità del dosso e quindi sarà libera di proseguire il suo percorso verso un livello energetico più basso.
Pertanto, affinché avvenga una reazione tra reagenti stabili, è necessario intervenire dall'esterno somministrando energia, che viene chiamata **energia di attivazione**.
Una reazione chimica è **omogenea** quando i reagenti sono tutti nello stesso stato fisico, ad esempio le reazioni che avvengono in soluzione. Le particelle di soluto sono libere di muoversi in soluzione e può capitare che si scontrino tra loro dando luogo a reazioni.

Sono **eterogenee** quelle reazioni chimiche i cui componenti sono presenti in diversi stati di aggregazione.
Un modo semplice per rappresentare una reazione chimica è con l'uso di una freccia.

$$\text{Reagenti} \longrightarrow \text{Prodotti}$$

Inoltre volendo riassumere la reazione si possono utilizzare i simboli degli elementi che in esse sono coinvolti, ad esempio:

$$\text{Idrogeno + Ossigeno} \longrightarrow \text{Acqua}$$

Sostituendo con i simboli degli elementi otterremo:

$$H_2 + O_2 \longrightarrow H_2O \quad \text{(non bilanciata)}$$

La reazione scritta ci dà solo delle informazioni di tipo qualitativo, volendo dare anche delle informazioni di tipo quantitativo dobbiamo tenere presente la **legge di conservazione di massa** che recita: la somma delle masse dei reagenti è uguale alla somma delle masse dei prodotti, gli atomi non si creano e non si distruggono, cambiano solo i legami tra di essi. Quindi dobbiamo **bilanciare** la reazione, far comparire lo stesso numero di atomi a sinistra e a destra della freccia. Un'equazione bilanciata prende il nome di **equazione chimica**.

9.2 Fattori che influenzano la velocità di una reazione

Esistono vari fattori che influenzano la velocità di una reazione come la natura e la concentrazione dei reagenti, la temperatura e i catalizzatori, infatti alcune reazioni avvengono velocemente altre impiegano anni per giungere alla fine. Per quanto riguarda la natura dei reagenti, una reazione avviene più velocemente se i legami dei reagenti sono deboli e quindi possono essere facilmente rotti.
La velocità della reazione dipende anche dalla **natura fisica dei reagenti**, ovvero dallo stato di aggregazione in cui si trovano, in quanto una reazione avviene solo se le particelle dei reagenti si urtano. Infatti se mescoliamo bicarbonato di sodio in polvere con acido tartarico,

sempre in polvere, nel breve tempo non avviene nessuna reazione, se invece versiamo questi reagenti in acqua, la velocità di reazione aumenta in quanto le particelle sono libere di disperdersi e hanno maggiore probabilità di urtarsi.
La **concentrazione** dei reagenti influenza la velocità di reazione, maggiore è la concentrazione dei reagenti più velocemente avviene una reazione, questo perché maggiore sarà la probabilità che le particelle dei reagenti si incontrino e si urtino dando luogo alla reazione. Pertanto la velocità di reazione sarà espressa da questa relazione $v = k [A] [B]$, dove k rappresenta la costante della velocità, [A] rappresenta la concentrazione del reagente A e [B] rappresenta la concentrazione del reagente B.
La **temperatura** elevata aumenta la velocità di reazione in quanto aumenta l'agitazione delle particelle e di conseguenza la probabilità che esse si urtino per formare i prodotti.
Infine il **catalizzatore** rappresenta una sostanza che non entra a far parte della reazione ma ne accelera la velocità in quanto abbassa l'energia di attivazione, ovvero l'ostacolo che una reazione deve superare affinché possa avvenire. I catalizzatori possono anche essere negativi ovvero possono ritardare la reazione, in questo caso vengono detti inibitori.

9.3 Bilanciamento di una reazione chimica

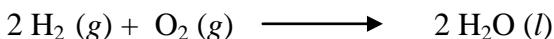
Torniamo all'equazione scritta precedentemente:

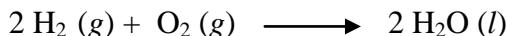
$$H_2 + O_2 \longrightarrow H_2O \quad \text{(non bilanciata)}$$

Per bilanciare l'equazione bisogna scrivere opportuni coefficienti davanti ai simboli delle formule, questi prendono il nome di **coefficienti stechiometrici**:

$$2\,H_2 + O_2 \longrightarrow 2\,H_2O \quad \text{(bilanciata)}$$

A questo punto abbiamo 4 atomi di H, e 2 atomi di O ad entrambi i lati della freccia. Si può introdurre anche lo stato fisico delle sostanze, esso viene indicato dalle abbreviazioni: (*s*) solido, (*g*) gassoso, (*l*) liquido.

$$2\,H_2\,(g) + O_2\,(g) \longrightarrow 2\,H_2O\,(l)$$

Per un corretto bilanciamento non bisogna mai modificare i pedici presenti nelle formule, il coefficiente stechiometrico deve corrispondere al numero intero più basso possibile ed è importante ricordarsi di moltiplicare il coefficiente anche per il pedice di ogni elemento.
Vediamo adesso quali informazioni possiamo prendere da un'equazione chimica bilanciata. Torniamo all'esempio della formazione dell'acqua.

$$2\ H_2\ (g) + O_2\ (g) \longrightarrow 2\ H_2O\ (l)$$

I coefficienti di questa equazione indicano che due molecole di H_2 reagiscono con una molecola di O_2 per formare due molecole di H_2O.
La **stechiometria** è la branca della chimica che partendo dalle equazioni chimiche bilanciate ci permette di calcolare le quantità di reagenti o prodotti di una reazione.

Approfondimenti

Bilanciamento di una reazione chimica
http://www.youtube.com/watch?v=s_KT3zYZAw8
Come bilanciare un'equazione chimica, video e animazione in inglese
http://video.about.com/chemistry/How-to-Balance-Chemistry-Equations.htm
Tipi di reazioni chimiche, video e animazione in inglese
http://video.about.com/chemistry/What-Are-Types-of-Chemical-Reactions.htm
Video di reazioni chimiche
http://www.chimicare.org/curiosita/la-chimica-dei-materiali/le-reazioni-chimiche-che-cosa-sono-e-come-si-scrivono/
Energia di attivazione, animazione
http://didattica-online.polito.it/CHIMICA/dismic/filmati/10_cinetica_e_catalisi/activation_energy.swf
Equilibrio chimico, animazione

http://didattica-online.polito.it/CHIMICA/dismic/filmati/14_reazioni_ed_equilibrio/chemical_eq_N2O4_NO2.swf
Come scrivere e bilanciare una reazione chimica

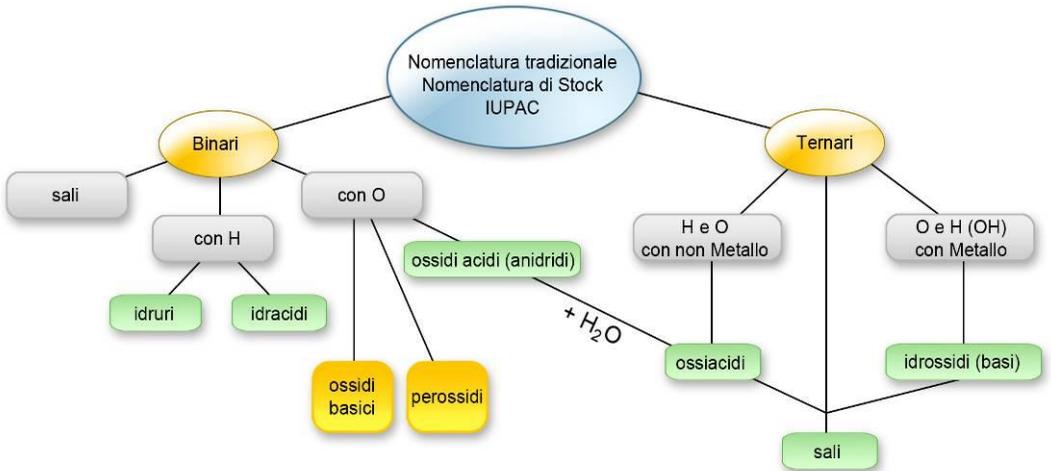
Videolezioni

Molarità, esercizio
http://lezioni.matematicamente.it/secondaria-secondo-grado/chimica/2501-calcolare-la-molarita-dello-zucchero-di-canna-in-una-soluzione-ottenuta-sciogliendo-20g-di-zucchero-in-tanta-acqua-da-formare-500-ml-di-soluzione.html
Bilanciare una reazione chimica, esercizio
http://lezioni.matematicamente.it/secondaria-secondo-grado/chimica/2508-bilanciare-una-equazione-chimica-scrivi-e-bilancia-la-seguente-reazione-il-propano-c3h8-brucia-in-presenza-di-ossigeno-per-formare-acqua-e-anidride-carbonica.html

Test di fine capitolo

http://www.matematicamente.it/test-chimica-superiori/587-chimica-superiori/8467-reazioni-chimiche
http://www.matematicamente.it/test-chimica-superiori/587-chimica-superiori/8468-reazioni-chimiche-dai-test-di-ammissione-a-medicina

link verificati il 09/02/2014

10. Classificazione e nomenclatura dei composti chimici

10.1 Valenza e numero di ossidazione

La valenza ed il numero di ossidazione specificano il numero di legami che un atomo può formare.
La **valenza** rappresenta il numero di legami che un atomo può formare in un composto. Se consideriamo nella molecola dell'acqua H_2O, l'atomo di idrogeno può formare un solo legame covalente ed ha valenza uno o è monovalente, l'atomo di ossigeno forma due legami covalenti con due atomi di idrogeno e ha valenza due o è bivalente.
Uno stesso elemento può avere valenze diverse a seconda del numero di elettroni che l'elemento usa nella formazione dei legami. La valenza massima è data dal massimo numero di elettroni di valenza che un elemento può usare per formare dei legami.
La valenza però non considera quali tipi di legami vi sono nella molecola, per tale motivo è più comodo parlare di numero di ossidazione di un atomo in un composto.
Il **numero di ossidazione (n.o.)**, indica una carica fittizia che un atomo potrebbe assumere, partendo dal presupposto che gli elettroni di legame appartenessero tutti all'atomo più elettronegativo.
Il numero di ossidazione può essere assegnato ad ogni atomo in un composto, rispettando le seguenti regole:

1. Il numero di ossidazione in un atomo elementare, quindi non combinato con altri atomi, ad esempio l'O nella molecola di O_2, l'N nella molecola N_2 è uguale a 0, lo stesso vale per gli elementi monoatomici come Na, Cu, Fe.
2. Il numero di ossidazione dell'H nei suoi composti è +1, quando però è combinato con un elemento più elettropositivo come nel caso di LiH è -1.
3. Il numero di ossidazione dell'ossigeno nei suoi composti è -2, ad eccezione dei perossidi come H_2O_2, Na_2O_2 che è -1; combinato col fluoro come in OF_2 ha valore di +2, poiché il fluoro è l'unico elemento più elettronegativo dell'ossigeno.
4. La somma algebrica dei numeri di ossidazione degli atomi in un composto elettricamente neutro è uguale a 0. Ad esempio, nella molecola CO_2, sappiamo dalla regola 2 che il numero di ossidazione dell'ossigeno è uguale a -2, quindi avremo x + 2×(-

2) = 0, dove x rappresenta il numero di ossidazione del C, quindi x = 4.
5. La somma dei numeri di ossidazione degli atomi in uno ione è uguale alla carica dello ione stesso. Ad esempio per OH^-, l'ossigeno ha numero di ossidazione -2, l'idrogeno +1, la loro somma algebrica dà -1.

10.2 Classificazione dei composti inorganici

I chimici hanno sentito il bisogno di dare dei nomi alle formule dei composti. Esistono tre sistemi di nomenclatura:

- **nomenclatura tradizionale** che classifica gli elementi in due categorie: metalli e non metalli;
- **nomenclatura di Stock** che distingue gli elementi in base al numero di ossidazione;
- **nomenclatura IUPAC** elaborata nel 1957 dalla **I**nternational **U**nion of **P**ure and **A**pplied **C**hemistry, si basa sulla formula del composto, quindi sulla composizione chimica.

10.3 Ossidi: composti binari con ossigeno

I composti **binari** sono tutti quei composti che sono formati da due elementi; quando uno dei due elementi è l'ossigeno prendono il nome di ossidi. In ogni caso, in tutti gli ossidi, l'ossigeno è scritto come secondo elemento.
Nella **nomenclatura tradizionale gli ossidi** si dividono in tre categorie: ossidi basici, ossidi acidi e perossidi.
Gli **ossidi basici** o **ossidi di metalli** sono formati da **metalli con l'ossigeno**.
La denominazione è del tipo con la dicitura **ossido di …** a cui si fa seguire il nome del metallo, se il metallo presenta un solo numero di ossidazione. Invece se il metallo ha due numeri di ossidazione, alla parola ossido si fa seguire il nome del metallo col suffisso **-oso** per il numero di ossidazione minore, **-ico** per quello maggiore**.** Ad esempio il ferro nella molecola di FeO ha n. o. +2 e prende il nome di ossido ferroso, in Fe_2O_3 il n. o. del Fe è +3 e prende il nome di ossido ferrico.
Gli **ossidi acidi** o **anidridi** sono formati da **non metalli con l'ossigeno**.

Per la nomenclatura al termine **anidride** si fa seguire il nome del non metallo e il suffisso

-osa per il n. o. minore,

-ica per il n. o. maggiore.

I non metalli possono avere più di due numeri di ossidazione, come il Cl che ne presenta quattro, perciò può formare quattro anidridi diverse. Per distinguerli oltre ai suffissi si utilizzano anche prefissi:

ipo- per il n. o. più basso,

per- per il n. o. più alto, come vediamo nella tabella in basso:

Nomenclatura tradizionale degli ossidi acidi o anidridi

Formula	**n. o.**	**Nome tradizionale**
Cl_2O	+1	anidride **ipo**clor**osa**
Cl_2O_3	+3	anidride clor**osa**
Cl_2O_5	+5	anidride clor**ica**
Cl_2O_7	+7	anidride **per**clor**ica**

I **perossidi** sono elementi formati da **due atomi di ossigeno legati tra loro**, con legame covalente, ciascun atomo di ossigeno presenta n. o. -1. Per denominarli si usa la dicitura **perossido di …** seguita dal nome dell'elemento. Ad esempio Na_2O_2 prende il nome di perossido di sodio.
Adesso vediamo la **nomenclatura di Stock per gli ossidi**, essa come abbiamo già detto tiene conto del numero di ossidazione dell'elemento che lega l'atomo di ossigeno.
Quindi per denominare i composti, si usa la dicitura **ossido di …** seguito da un numero romano tra parentesi, che rappresenta il n. o. dell'elemento, come possiamo osservare nella tabella in basso:

Nomenclatura di Stock degli ossidi

Formula	n. o. del cl	Nome secondo la notazione di stock
Cl_2O	+1	ossido di cloro (I)
Cl_2O_3	+3	ossido di cloro (III)
Cl_2O_5	+5	ossido di cloro (V)
Cl_2O_7	+7	ossido di cloro (VII)

Passiamo ora alla **nomenclatura IUPAC per gli ossidi**, per il nome si usa anche in questo caso il termine **ossido di …** preceduto dai prefissi **mono-**, **di-**, **tri-**, **tetra-**, **penta-**, ecc. a seconda del numero di atomi di ossigeno contenuti nel composto.
In genere il prefisso mono è tralasciato, vediamo gli esempi nella tabella di seguito:

Nomenclatura IUPAC degli ossidi

Formula	Nome tradizionale	Nome IUPAC
Cl_2O	anidride ipoclorosa	(mon) ossido di dicloro
Cl_2O_3	anidride clorosa	triossido di dicloro
Cl_2O_5	anidride clorica	pentaossido di dicloro
Cl_2O_7	anidride perclorica	eptaossido di dicloro

10.4 Idruri e idracidi: composti binari con idrogeno

Gli **idruri** sono composti binari formati da un elemento fortemente elettropositivo e l'idrogeno; negli idruri l'idrogeno presenta n. o. -1, il suo simbolo nella formula compare a destra del simbolo dell'altro elemento. Gli idruri si possono ottenere con i metalli del blocco **s** (ad eccezione del Be) e con alcuni elementi del blocco **d**, formando solidi cristallini.
Ci sono anche idruri covalenti che l'idrogeno forma con metalli e semimetalli dei gruppi IV, V, VI, nei quali l'idrogeno conserva il numero di ossidazione -1.
Se l'altro elemento è un non metallo si formano gli **idracidi** in tali composti il n. o. dell'idrogeno è +1, nella formula il suo simbolo compare a sinistra del simbolo del non metallo.

Gli idracidi sono solo sei: HF, HCl, HBr, HI, H_2S, HCN.
La **nomenclatura tradizionale** per denominare gli idruri, usa il termine **idruri di …** seguito dal nome del metallo, ad esempio LiH prende il nome di idruro di litio, AlH_3 è l'idruro di alluminio.
Per gli idracidi il nome si ottiene col termine **acido** a cui segue la radice del nome del non metallo con la desinenza **–idrico**, ad esempio **HCl** prende il nome di **acido** clor**idrico**, **HF** è l'**acido** fluor**idrico**.
La **nomenclatura di Stock** per denominare gli idruri usa il nome della nomenclatura tradizionale e il numero romano tra parentesi che rispecchia il n. o. dell'elemento che lega l'idrogeno, nel caso in cui il n. o. è unico questo si omette del tutto.
Vediamo l'esempio in basso nella tabella.

Nomenclatura di Stock per gli idruri

Elemento	N. O.	Formula	Nome secondo la notazione di Stock
Li	+1	LiH	idruro di litio
Ca	+2	CaH_2	idruro di calcio
Al	+3	AlH_3	idruro di alluminio

Per gli **idracidi** la nomenclatura di Stock è uguale a quella tradizionale.
La **nomenclatura IUPAC** non fa distinzione tra idruri e idracidi. Per la denominazione di tali composti basta aggiungere la desinenza **–uro**, al nome dell'elemento più elettronegativo a cui segue "di" e il nome dell'elemento più elettropositivo.
Si utilizzano i prefissi **mono-**, **di-**, **tri-** ecc. per indicare quanti atomi sono presenti nel composto. Per gli idruri l'idrogeno prende la desinenza -uro in quanto è quello più elettronegativo. Per gli idracidi la desinenza -uro viene aggiunta al non metallo, che è l'elemento più elettronegativo.

Nomi di idruri e di acidi secondo le diverse nomenclature

Formula	Nome tradizionale	Nome secondo StocK	Nome IUPAC
LiH	idruro di litio	idruro di litio	idruro di litio
AlH_3	idruro di alluminio	idruro di alluminio	triidruro di alluminio
HCl	acido cloridrico	acido cloridrico	cloruro di idrogeno
H_2S	acido solfidrico	acido solfidrico	solfuro di diidrogeno

10.5 I composti ternari

I **composti ternari** sono costituiti da tre categorie: gli **idrossidi**, gli **ossiacidi** e i **sali**.
Gli **idrossidi** sono formati da idrogeno, ossigeno e un metallo. Il gruppo chimico che li caratterizza è l'**ossidrile** (**-OH**), che presenta un n. o. totale di -1, si ottengono facendo reagire un ossido basico con l'acqua:

$$Na_2O + H_2O \rightarrow 2NaOH$$

La **nomenclatura tradizionale** per denominarli usa il termine **idrossido di …** seguito dal **nome del metallo**. Anche in questo caso si aggiungono le desinenze **-oso** ed **-ico** a seconda dello stato di ossidazione.
Per denominarli secondo la **nomenclatura di Stock** si usa il termine **idrossido di …** seguito dal **nome del metallo** e viene indicato tra parentesi il **numero romano** che corrisponde alla valenza.
Nella **nomenclatura IUPAC**, il termine**, idrossido di…** seguito dal **nome del metallo**, viene fatto precedere dal prefisso **mono-**, **di-** e **tri-**, che sta ad indicare il numero di gruppi ossidrilici (OH) presenti nella molecola.

Nomi degli idrossidi secondo le diverse nomenclatura

Formula	Nome tradizionale	Notazione di Stock	Nome IUPAC
CuOH	idrossido rameoso	idrossido di rame (I)	idrossido di rame
$Cu(OH)_2$	idrossido rameico	idrossido di rame (II)	diidrossido di rame
$Fe(OH)_2$	idrossido ferroso	idrossido di ferro (II)	diidrossido di ferro
$Fe(OH)_3$	idrossido ferrico	idrossido di ferro (III)	triidrossido di ferro

Gli **ossiacidi** sono composti ternari nella cui formula presentano prima l' **idrogeno**, poi un **non metallo**, e in ultimo **ossigeno**.
Si possono ottenere facendo reagire un ossido acido con l'acqua:

$$SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$$

La **nomenclatura tradizionale** segue gli stessi criteri usati per le anidridi, con la differenza che il termine anidride viene sostituito da quello di **acido**, il non metallo prende il suffisso **-ico** oppure **-oso** in base al n. o., se i n. o. sono più di due allora si usano anche i suffissi **ipo-** e **per-**, come si può vedere dall'esempio nella tabella in basso:

Nomenclatura tradizionale degli ossiacidi

Formula	N. O. del non metallo	Nome
HClO	+1	acido **ipo**clor**oso**
$HClO_2$	+3	acido clor**oso**
$HClO_3$	+5	acido clor**ico**
$HClO_4$	+7	acido **per**clor**ico**

Per la **nomenclatura IUPAC** la denominazione degli **ossiacidi** inizia sempre con il termine acido e prevede per il non metallo la desinenza –**ico**; tra parentesi si aggiunge il numero romano corrispondente allo stato di ossidazione. In base al numero di atomi di ossigeno presenti nella molecola si usa il prefisso **osso** preceduto dal corrispondente prefisso numerico **monosso-**, **diosso-**, **triosso-**.

La **nomenclatura di Stock** per gli ossiacidi è analoga a quella IUPAC, come si può vedere dagli esempi riportati in tabella:

Nomi degli ossiacidi nelle diverse nomenclature

Formula	**Nomenclatura tradizionale**	**Nomenclatura IUPAC/ Stock**
$HClO$	acido ipocloroso	acido monossoclorico (I)
$HClO_2$	acido cloroso	acido diossoclorico (III)
$HClO_3$	acido clorico	acido triossoclorico (V)
$HClO_4$	acido perclorico	acido tetraossoclorico (VII)

In alcuni casi è necessario distinguere acidi che, pur derivando da uno stesso ossido acido, danno prodotti diversi a seconda che l'ossido reagisca con una, due o tre molecole d'acqua.
È il caso degli ossiacidi che si formano con ossidi di **Fosforo** (P), **Arsenico** (As), **Antimonio** (Sb), **Silicio** (Si), **Boro** (B).
Per questi la nomenclatura tradizionale usa i prefissi **meta, piro, orto** se l'ossido si lega appunto a una , due o tre molecole d'acqua.

Anidride fosforosa	**Nome dell'acido**
P_2O_3 + 1 H_2O	Acido metafosforoso
P_2O_3 + 2 H_2O	Acido pirofosforoso
P_2O_3 + 3 H_2O	Acido ortofosforoso

Con il Silicio c'è però un'eccezione, infatti l'anidride silicica con una molecola d'acqua produce acido metasilicico, ma con due molecole d'acqua produce acido ortosilicico, mentre secondo la regola avrebbe dovuto chiamarsi pirosilicico.
I **sali** sono composti ionici costituiti da uno o più cationi metallici derivanti dall'idrossido e uno o più anioni derivanti dall'acido. La loro formula presenta prima un metallo e poi un radicale acido. Un sale è **neutro** se non contiene né idrogeni né gruppi ossidrilici, è **acido** se contiene idrogeni, è **basico** se presenta gruppi ossidrilici.
Si originano dalla reazione di un idrossido con un acido:

$$\text{idrossido + acido} \longrightarrow \text{sale + acqua}$$

Nella **nomenclatura tradizionale** il nome di **sale neutro o sale acido è** dovuto al radicale acido da cui deriva seguito dal nome del metallo. Inoltre, per la denominazione del sale acido al nome del radicale neutro si fanno seguire i prefissi **mono-**, **bi-**, **tri- … acido** in base al numero di idrogeni contenuti nel radicale.
Infine per la nomenclatura del **sale basico**, al nome del radicale neutro fanno seguito i prefissi **mono-**, **bi-**, **tri- … basico** in base al numero di ioni ossidrili presenti.

Nomenclatura tradizionale dei sali neutri

Formula	**Nome**
$BaCO_3$	carbonato di bario
$CuSO_4$	solfato di rame (II) o rameico
$Fe\ (ClO_4)_3$	perclorato di ferro (III) o ferrico

Nomenclatura tradizionale dei sali acidi

Formula	**Nome**
$NaHCO_3$	monoidrogeno carbonato di sodio carbonato monoacido di sodio
KH_2PO_4	diidrogeno fosfato di potassio fosfato biacido di potassio

Nomenclatura tradizionale dei sali basici

Formula	**Nome**
$Ca(OH)NO_3$	nitrato monobasico di calcio
$Al(OH)_2NO_3$	nitrato bibasico di alluminio

Per la denominazione dei sali derivati da ossiacidi, la **nomenclatura tradizionale** si rifà al nome dell'ossiacido eliminando però il termine acido; la desinenza **–ico** viene sostituita dalla desinenza **-ato,** mentre la desinenza **–oso** è sostituita da **-ito**, se ci sono i prefissi **ipo** e **per** restano inalterati.
Per la **nomenclatura IUPAC/Stock** si sopprime il termine acido, **i suffissi –ico** e **–oso** vengono sostituiti dalla desinenza **–ato**, viene indicata tra parentesi in numero romano la valenza del metallo e del non metallo presente nel residuo acido.

Per la nomenclatura dei **sali acidi** valgono le stesse regole, ma dato che vi sono degli atomi di idrogeno nella formula, si usano indicare questi con **monoidrogeno, diidrogeno, triidrogeno,** ecc, oppure **monoacido, diacido, triacido,** ecc, in base al numero di atomi di idrogeno presenti nella formula.
I **sali basici** che hanno uno o più ossidrili nella formula, tra il nome del residuo acido e quello del metallo prendono il termine **monobasico di…, dibasico di…,** ecc, in base al numero di ossidrili presenti.

Nomi dei sali degli ossiacidi

Formula	**Nome tradizionale**	**Nome IUPAC/Stock**
$CuSO_4$	solfato rameico	tetraossosolfato (VI) di rame
$Fe_2(SO_4)_3$	solfato ferrico	tritetraossosolfato di (VI) di ferro
$KClO_3$	clorato di potassio	triossoclorato (V) di potassio

Approfondimenti

Classificazione dei composti chimici, video lezione
http://www.youtube.com/watch?v=5U99ESvjEbg
Nomenclatura chimica, video
http://www.youtube.com/watch?v=hylhK1EjWJM

Videlezioni

Numero di ossidazione, esercizio
http://lezioni.matematicamente.it/secondaria-secondo-grado/chimica/2510-numero-di-ossidazione-assegna-il-numero-di-ossidazione-agli-atomi-nei-seguenti-composti-i-h2o2-i2-co2-h2c2o4-mno4.html

Test di fine capitolo

http://www.matematicamente.it/test-chimica-superiori/8522-nomenclatura-dei-composti-chimici
http://www.matematicamente.it/test-chimica-superiori/8523-nomenclatura-composti-chimici-dai-test-di-medicina

link verificati il 09/02/2014

11. Completamento della stechiometria delle soluzioni

11.1 Miscele omogenee: soluzioni

Una **soluzione** è una miscela omogenea di due o più sostanze.
Una **miscela** è **omogenea** quando le parti che la compongono non sono distinguibili, e possiede proprietà costanti in ogni suo punto.
Le miscele omogenee prendono il nome di **soluzioni**.
In una soluzione distinguiamo il **solvente** che rappresenta il composto più abbondante e il **soluto** che è presente in quantità minore rispetto al solvente.
Le soluzioni sono formate da sostanze presenti in natura in diversi stati di aggregazione. Distinguiamo diversi tipi di soluzione, come riportato di seguito:

Esempi di soluzioni

Tipo di soluzione	Principali componenti	Esempi
solido-solido	rame, stagno	bronzo
liquido-solido	acqua, sale	acqua salata
liquido-liquido	acqua, alcool	grappa
liquido-gas	acqua, CO_2	acqua minerale
gas-gas	azoto, ossigeno, ecc	aria

11.2 Miscele eterogenee: miscugli

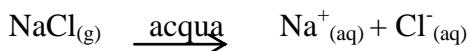
Le **miscele eterogenee o miscugli** sono formate da composti che sono distinguibili ad occhio nudo o con l'aiuto di un microscopio.
In un sistema eterogeneo le particelle si aggregano in fasi diverse, per **fase** intendiamo lo stato in cui si trova la materia: solida, liquida, gassosa.
Il latte è un sistema eterogeneo infatti se viene osservato al microscopio presenta piccolissime gocce di grasso.
Le miscele eterogenee più importanti sono rappresentate nella tabella in basso:

Esempi di miscele eterogenee

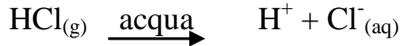
Fasi dei componenti	Nome delle miscele eterogenee	Principali componenti	Esempi
solido-solido	rocce	feldspati, quarzo, ecc.	granito
solido-liquido	sospensione	succo di frutta	polpa di frutta, acqua
solido-gas	fumo	gas di scarico	residui incombustibili, CO_2
liquido-gas	aerosol	nebbia	acqua, aria
liquido-liquido	emulsione	latte	grasso, acqua
gas-liquido	schiuma	schiuma	aria, acqua

11.3 Il ruolo dell'acqua (dissociazione e ionizzazione)

La **dissociazione** avviene quando gli ioni di un composto vengono staccati e circondati da molecole d'acqua.
Le molecole d'acqua come ben sappiamo sono molecole polari, perché possiedono un'estremità positiva e una negativa.
Se in acqua viene introdotto del cloruro di sodio (NaCl), si instaura un'attrazione elettrostatica tra gli ioni Na^+ e gli atomi di O (parzialmente negativi) dell'acqua. Lo stesso avviene tra gli ioni Cl^- e gli atomi di H (parzialmente positivi) di altre molecole d'acqua. Se l'attrazione elettrostatica è maggiore dell'attrazione tra gli ioni avviene la dissociazione.

$$NaCl_{(g)} \xrightarrow{\text{acqua}} Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

Ogni ione circondato da molecole di acqua si dice che è **idrato** o **solvatato** se si tratta di un solvente diverso dall'acqua.
La **ionizzazione** è la produzione di ioni nel momento in cui si scioglie una sostanza.
Ad esempio introducendo dell'acido cloridrico (HCl) in acqua si instaura un'interazione tra il dipolo dell'acqua e le cariche parziali

dell’acido cloridrico. Se tale interazione è maggiore del legame presente nella molecola avviene la ionizzazione.

$$HCl_{(g)} \xrightarrow{\text{acqua}} H^{+} + Cl^{-}_{(aq)}$$

Un composto che forma ioni in soluzione prende il nome di **elettrolita**. La presenza di ioni in una soluzione viene evidenziata dal fatto che la soluzione può condurre la corrente elettrica.
Non tutti gli elettroliti si dissociano o si ionizzano in ugual modo, possiamo distinguere:

- **elettroliti forti** se dissociazione o ionizzazione avviene in modo completo. Sono elettroliti forti i solidi ionici, i sali, gli acidi forti e gli idrossidi dei metalli alcalini.
- **elettroliti deboli** quando la dissociazione o ionizzazione avviene in modo parziale. Sono elettroliti deboli acidi e basi deboli.

Vi sono delle sostanze che durante la dissoluzione non liberano ioni ma rimangono sottoforma di molecole, ad esempio lo zucchero e l’alcool. Tali sostanze sciolte in acqua non conducono corrente data l’assenza di ioni e prendono il nome di composti **non elettroliti**.

Elettrolita (idrossido di potassio) fuoriuscito da una pila alcalina danneggiata.

11.4 Reazioni in soluzioni acquose: calcoli stechiometrici

La reazione chimica può avvenire più velocemente se i reagenti sono in soluzione.
Se il reagente è presente in soluzione acquosa troveremo il simbolo **(aq)** come pedice a destra del composto.

$$NaCl_{(g)} \xrightarrow{acqua} Na^{+}_{(aq)} + Cl^{-}_{(aq)}$$

La **stechiometria** è la branca della chimica che partendo dalle equazioni chimiche bilanciate ci permette di calcolare le quantità di reagenti o prodotti di una reazione.
Sappiamo che per **bilanciare** una reazione bisogna far comparire lo stesso numero di atomi sia a sinistra sia a destra della freccia, un'equazione bilanciata prende il nome di **equazione chimica**.

11.5 Reazioni in soluzione acquosa: equazioni ioniche

Il più delle volte le reazioni in soluzioni avvengono in forma ionica.
Nel rappresentare queste reazioni è necessario seguire in ordine i passaggi seguenti:

1. Scrivere in forma molecolare la reazione e bilanciarla.
2. Scrivere in forma ionica le sostanze che producono ioni in soluzione acquosa.
3. Le altre sostanze rimangono in forma molecolare.
4. Scrivere l'equazione ionica bilanciata e tralasciare gli ioni spettatori (ioni che non partecipano alla reazione).

11.6 Le proprietà colligative

Le soluzioni come già sappiamo sono miscele omogenee, formate da particelle di soluto disperse tra quelle di solvente.
Le proprietà del solvente in soluzione sono diverse dal solvente puro, esse dipendono dal numero di particelle di soluto che vengono prodotte in soluzione e non dal tipo di soluto presente in soluzione.
Le **proprietà colligative** sono le proprietà di una soluzione che dipendono solo dal numero di particelle di soluto in soluzione.
Le proprietà colligative più importanti sono:

- l'abbassamento della tensione di vapore;

- l'innalzamento ebullioscopico;
- l'abbassamento crioscopico;
- la pressione osmotica.

11.7 Abbassamento della tensione di vapore

La tensione di vapore come già sappiamo, esprime la pressione esercitata da un vapore in equilibrio con il suo liquido, ad una certa temperatura.
Se in un solvente sciogliamo un soluto non volatile (significa che in quelle condizioni non passa allo stato di vapore) la tensione di vapore della soluzione è minore della tensione di vapore del solvente puro. Quindi la presenza di un soluto non volatile ha fatto abbassare la tensione di vapore del solvente volatile.
Dato che l'entità dell'abbassamento è una proprietà colligativa dipende dalla concentrazione del soluto, quindi più concentrata sarà la soluzione più bassa sarà la tensione di vapore.
La tensione di vapore di una soluzione (P) si può calcolare grazie alla **legge di Raoult**, che esprime la proporzionalità diretta tra la tensione di vapore di una soluzione e la frazione molare del solvente.
Se conosciamo la tensione di vapore del solvente puro (P°) e la frazione molare del solvente (X) possiamo applicare la seguente legge:

$$P = P°X$$

11.8 L'innalzamento ebullioscopico

L'aumento del punto di ebollizione prende il nome di **innalzamento ebullioscopico**.
Il **punto di ebollizione** di un liquido è la temperatura alla quale la sua tensione di vapore eguaglia la pressione soprastante.
Abbiamo visto che l'aggiunta di un soluto non volatile in un solvente volatile abbassa la tensione di vapore del solvente, ne consegue che ne aumenta il punto di ebollizione.
Maggiore è la concentrazione della soluzione più alta deve essere la temperatura per raggiungere il punto di ebollizione, come si può vedere anche dalla legge di Raoult: l'innalzamento del punto di ebollizione

(Δt_{eb}) è direttamente proporzionale al numero di moli di soluto presenti in una certa quantità di solvente.

$$\Delta t_{eb} = K_{eb} \times m$$

costante ebullioscopica (K_{eb}) — *molalità della soluzione* (m)

La **costante ebullioscopica** di un solvente, per definizione, è l'innalzamento del punto di ebollizione quando una mole di particelle di soluto è disciolta in 1 Kg di solvente.

Tabella con alcune costanti ebulliscopiche e criscopiche

sostanza	**k_c °C kg/mol**	**k_{eb} °C kg/mol**
acqua	1.86	0.51
acido acetico	3.90	3.07
acetone		1.71
canfora	37.7	5.95
cloroformio	4.67	3.63
benzene	4.9	2.53
fenolo	7.4	3.56

11.9 L'abbassamento crioscopico

L'abbassamento del punto di congelamento prende il nome di **abbassamento crioscopico**.
Se aggiungiamo del soluto ad un solvente, la temperatura alla quale esso congela sarà inferiore di quella del solvente puro.
Ciò avviene perché le molecole del solvente, per la presenza di quelle del soluto, hanno maggiore difficoltà a formare la struttura ordinata che è tipica dei solidi.
L'abbassamento crioscopico (Δt_c) è direttamente proporzionale alla concentrazione del soluto.

$$\Delta t_c = K_c \times m$$

costante crioscopica (K_c) — *molalità della soluzione* (m)

Si definisce **costante crioscopica** di un solvente, l'abbassamento del punto di congelamento quando una mole di particelle di soluto è disciolta in 1 Kg di solvente.

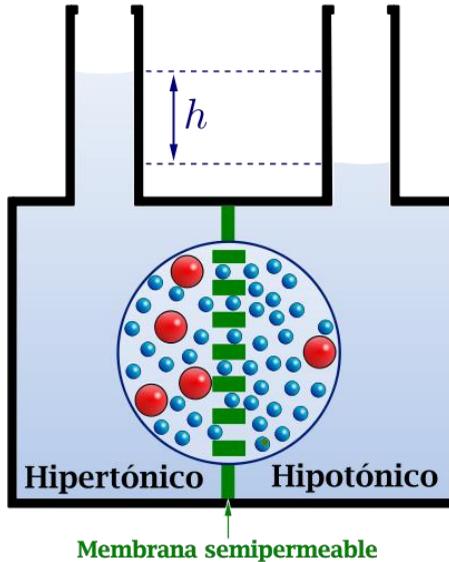
11.10 Pressione osmotica

Dati sperimentali dimostrano che dividendo un recipiente in due scomparti con una membrana semipermeabile (permeabile alle molecole del solvente ma non a quelle del soluto), ponendo da un lato un solvente puro e dall'altro una soluzione, si verificherà uno spostamento delle molecole di solvente verso la soluzione.
Si chiama **osmosi** il passaggio di molecole di solvente, attraverso una membrana, da una soluzione più diluita ad una più concentrata, fino al raggiungimento dell'equilibrio.
La **pressione osmotica** indicata con $\boldsymbol{\pi}$ e misurata in atmosfere, è la pressione idrostatica che si deve esercitare su una soluzione per impedire l'osmosi.
La pressione osmotica è una proprietà colligativa e dipende dal numero delle particelle di soluto presente in soluzione.
La relazione che lega la pressione osmotica alla concentrazione della soluzione è l'**equazione di Van't Hoff**, che ricorda quella dei gas ideali

$$\pi \times V = nRT$$

da cui:

$$\pi = n/V(RT) = cRT$$

dove *c* rappresenta la concentrazione della soluzione in molarità (M), T è la temperatura della soluzione in kelvin ed R è la costante di proporzionalità che ha valore di 0,082 L × atm / mol K.

Pressione osmotica

11.11 Proprietà colligative di soluzioni elettrolitiche

Le descrizioni matematiche delle proprietà colligative, viste nei paragrafi precedenti non sono valide per i soluti elettroliti.
Infatti come abbiamo già detto le proprietà colligative dipendono dal numero di particelle di soluto presenti in soluzione.
Se si tratta di un soluto elettrolita, per dissociazione o ionizzazione, esso darà luogo ad un numero di particelle maggiore di quello introdotto.
Nel caso di **elettroliti forti** come NaCl e $CaCl_2$ in seguito alla completa dissociazione si avrà un numero doppio di particelle di soluto per NaCl, e un numero triplo di particelle per $CaCl_2$, poiché ogni mole di NaCl libera una mole di Na^+ e una di Cl^-, e ogni mole di $CaCl_2$ libera una mole di Ca^{2+} e due moli di Cl^-.
Quindi le espressioni matematiche relative all'innalzamento ebullioscopico, all'abbassamento crioscopico e la pressione osmotica vengono così scritte:

$$\Delta T_{eb} = K_{eb} \times m \times i$$

$$\Delta T_c = K_c \times m \times i$$
$$\pi = c \times R \times T \times i$$

i sta ad indicare il numero totale di moli di ioni che si liberano da una mole di soluto.
Quindi nei casi appena visti per NaCl, i = 2, e per $CaCl_2$, i = 3.
Nel caso di **elettroliti deboli** la dissociazione avviene in maniera parziale, quindi in soluzione ci saranno cationi, anioni e molecole neutre.
La descrizione matematica del processo è più complessa, bisogna tener conto del **grado di dissociazione** dell'elettrolita debole che viene indicato con **α**.
Generalmente per gli elettroliti deboli, **i = 1+ α.**
Quindi le espressioni matematiche relative all'innalzamento ebullioscopico, all'abbassamento crioscopico e la pressione osmotica vengono così riscritte:

$$\Delta T_{eb} = K_{eb} \times m \times (1+ \alpha)$$
$$\Delta T_c = K_c \times m \times (1+ \alpha)$$
$$\pi = c \times R \times T \times (1+ \alpha)$$

11.12 I colloidi

Abbiamo visto all'inizio del capitolo che le soluzioni sono miscele omogenee, in cui le particelle di soluto presenti si diffondono in modo uniforme date le minuscole dimensioni delle stesse, comprese tra 0,1 e 1nm.
Se le particelle aggiunte in una soluzione sono di circa 100 nm di diametro , quindi visibili al microscopio, esse tendono a precipitare sul fondo della soluzione e la miscela in questione prende il nome di **sospensione**.
Se le particelle in soluzione hanno una misura intermedia tra quelle viste, da 1 a 100 nm, la miscela che si forma prende il nome di **colloide**, e ha alcune caratteristiche simili alle soluzioni ma altre caratteristiche del tutto differenti.
Le particelle di colloide sono visibili al microscopio elettronico, e possono trovarsi singolarmente o come raggruppamenti di particelle, queste ultime vengono denominate **micelle**.

Vi sono diversi **tipi di colloidi** che possiamo distinguere tenendo conto dello stato fisico delle particelle e della sostanza nella quale essi si trovano:

- **sol**: le particelle di un solido sono sospese in un liquido, ad esempio particelle di zolfo disperse in acqua;
- **gel**: le particelle di un gas o di un liquido sono disperse in un solido, ad esempio la gelatina;

Vi sono anche altri sistemi colloidali che già abbiamo citato in tabella 2 come i fumi, gli aerosol, le emulsioni e le schiume.

Approfondimenti

Brevetto per la produzione di acido cloridrico
http://www.freepatentsonline.com/2196246.pdf
Esperimenti su fenomeni di superficie e colloidi
http://www.funsci.com/fun3_it/esper2/esper2.htm

Videolezioni

Sospensioni, emulsioni e soluzioni
http://lezioni.matematicamente.it/secondaria-secondo-grado/chimica/2518-sospensioni-emulsioni-e-soluzioni-una-soluzione-acquosa-non-satura-di-glucosio-rappresenta-un-esempio-di.html

Test di fine capitolo

http://www.matematicamente.it/test-chimica-superiori/587-chimica-superiori/8471-stechiometria-delle-soluzioni-2a-parte
http://www.matematicamente.it/test-chimica-superiori/587-chimica-superiori/8472-stechiometria-delle-soluzioni-2a-parte-dai-test-di-ammissione-a-medicina

link verificati il 09/02/2014

12. Cinetica chimica

12.1 Come avviene una reazione chimica

Una reazione è di tipo **omogenea**, se i reagenti si trovano tutti nello stesso stato fisico, ad esempio le reazioni che avvengono in soluzione.
Una reazione è **eterogenea** quando i reagenti si trovano in uno stato fisico differente, ad esempio la reazione tra un acido che è un liquido, e un metallo che è un solido.
Affinché avvenga una reazione chimica è necessario che due o più reagenti vengano a contatto fra loro, così che le particelle (atomi, molecole e ioni) coinvolte possano collidere tra loro.
Sulla base di questo concetto si è originata la **teoria degli urti**, secondo cui, un urto per dare origine ad una reazione deve:

- **avere luogo tra le molecole che devono reagire**.
- **avvenire con un corretto orientamento delle particelle**, dato che la maggior parte delle molecole è poliatomica vi deve essere il giusto orientamento per far in modo che vengano a contatto proprio quegli atomi che dovranno formare nuovi legami.
- **avere la giusta energia di attivazione**, anche se le particelle si urtano col giusto orientamento può succedere che l'urto provochi solo un rimbalzo senza far avvenire la reazione. Un urto è **efficace** se le particelle posseggono un'energia minima per far avvenire la reazione, definita come **energia di attivazione.** Essa rappresenta una grandezza caratteristica di ogni reazione chimica: più alta è l'energia di attivazione, meno veloce sarà la reazione. Gli urti efficaci sono una piccola parte della totalità degli urti che avvengono tra le particelle.

12.2 Velocità di reazione

Le reazioni chimiche possono avere una velocità diversa, infatti un'esplosione, una candela che brucia, il ferro che arrugginisce, sono tre reazioni chimiche che avvengono in tempi differenti.
L'esplosione avviene in una frazione di secondo, la candela per bruciare richiede delle ore e l'arrugginimento del ferro richiede anni.

Vi sono anche reazioni che richiedono milioni di anni come quelle che avvengono nelle rocce.

secondi *anni* *milioni di anni*

Durante una reazione si può osservare che la quantità dei reagenti diminuisce, contemporaneamente aumenta la concentrazione dei prodotti.
Quindi possiamo affermare che **la velocità di una reazione è la diminuzione della concentrazione dei reagenti, oppure è l’aumento della concentrazione dei prodotti nell’unità di tempo**.
All’inizio della reazione la concentrazione dei reagenti è massima, e diminuisce col passare del tempo. Se si tratta di reagenti che si esauriscono completamente allora il suo valore diventerà prossimo allo zero. A volte può succedere che le reazioni raggiungano un equilibrio, quindi i reagenti si consumano fino a raggiungere un valore di equilibrio.
Per quanto riguarda la concentrazione dei prodotti, essa è pari a zero all’inizio della reazione e aumenta fino ad arrivare al valore che può raggiungere quando i reagenti si sono consumati del tutto, oppure se la reazione raggiunge l’equilibrio, la concentrazione aumenta durante la reazione fino al raggiungimento dell’equilibrio di quel dato prodotto.
La velocità della reazione non è costante per tutta la durata della reazione, generalmente essa è alta all’inizio della reazione e diminuisce nel tempo fino a quando tutti i reagenti si trasformano in prodotti.
Perciò la velocità di reazione è variabile in funzione della concentrazione di reagenti o prodotti di reazione nell’intervallo di tempo.

12.3 Fattori che influenzano la velocità di reazione

La velocità di una reazione dipende dai seguenti fattori: natura dei reagenti, stato fisico, concentrazione dei reagenti, temperatura, presenza di catalizzatori.

- **Natura dei reagenti.** Dato che in una reazione si ha la rottura dei legami tra le particelle di reagente e la formazione di altri legami tra quelle dei prodotti, la velocità della reazione dipende dalla forza dei legami interessati, che varierà a seconda della natura della sostanza.
- **Stato fisico.** Le reazioni tra reagenti allo stato solido sono molto lente poiché vi è una bassa possibilità per le particelle di collidere. In soluzione invece le particelle hanno maggiore possibilità di collidere. Ad esempio se si mescolano il bicarbonato di sodio con l’acido citrico, entrambi in polvere, la reazione non avviene ma se mettiamo in soluzione entrambe le sostanze, si solubilizzano e si disperdono in soluzione reagendo tra loro rapidamente per rendere l’acqua gassata.
- **Concentrazione dei reagenti.** Come già sappiamo aumentando la concentrazione dei reagenti aumenta anche la velocità della reazione, poiché aumenta la possibilità che le particelle si urtino, in quanto maggiore è il numero di particelle e maggiore è il numero possibile di urti tra esse.

Nella seconda metà del XIX secolo fu formulata la legge dell’azione di massa da Guldberg e Waage da cui fu poi elaborata l’**equazione cinetica** o l**egge cinetica** di una reazione che tiene conto della concentrazione dei reagenti nel descrivere la velocità di una reazione chimica.

$$V = K\,[A]^m[B]^n$$

In cui:

V = velocità;
K = costante specifica di velocità;
[A] e [B] = concentrazioni molari dei reagenti;
m ed n = esponenti ricavabili sperimentalmente.

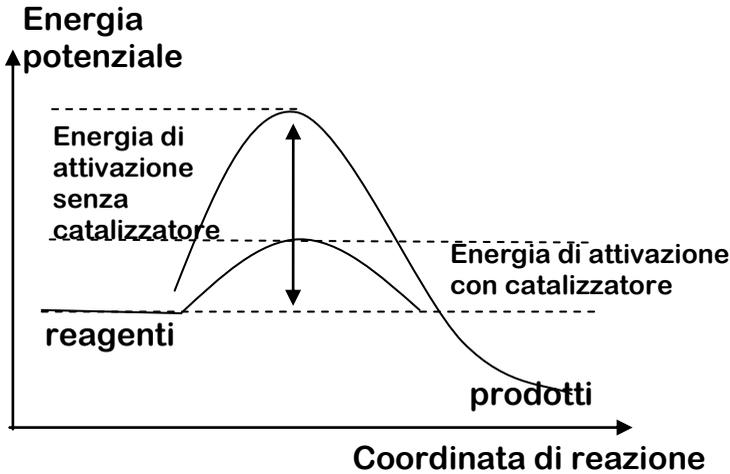
- **Temperatura.** La velocità di una reazione chimica aumenta con l’aumentare della temperatura, raddoppiando per un incremento di

10°C. Infatti come abbiamo visto per la concentrazione, aumentando la temperatura aumentano gli urti, poiché aumenta la velocità delle particelle. Inoltre con l'aumento della temperatura gli urti avvengono con maggiore velocità e quindi risultano essere più efficaci; talvolta a basse temperature gli urti si verificano ma non sono efficaci, cioè non danno luogo alla reazione.

- **Presenza di catalizzatori**, le reazioni che avvengono lentamente possono essere accelerate dall'aggiunta di particolari sostanze che prendono il nome di **catalizzatori**. Questi svolgono una **catalisi,** ne bastano quantità piccolissime per accelerare una reazione. Dato che essi non subiscono cambiamenti durante la reazione, non compaiono né tra i reagenti, né tra i prodotti.

Una categoria nota di catalizzatori è rappresentata dagli **enzimi**, essi sono dei catalizzatori che svolgono la funzione di catalisi all'interno degli organismi viventi.
I catalizzatori possono essere positivi se accelerano la velocità di reazione, o negativi se la ritardano, questi ultimi vengono definiti **inibitori**.

12.4 Il ruolo dei catalizzatori

Per far avvenire una reazione è necessario che le particelle raggiungano un'energia minima, definita **energia di attivazione**; questa tuttavia viene abbassata da un catalizzatore che così aumenta la velocità di reazione.
Il catalizzatore si lega temporaneamente ad uno dei reagenti, indebolendone i legami e quindi facilitando la reazione.
Se un catalizzatore si presenta nello stato fisico in cui si trovano i reagenti si parla di **catalisi omogenea**, ad esempio le reazioni in soluzione acquosa.
Se un catalizzatore si presenta in uno stato fisico diverso da quello dei reagenti si parla di **catalisi eterogenea**, si consideri a tal proposito la reazione tra etilene ed idrogeno entrambi gassosi, il cui prodotto è l'etano, anch'esso gassoso. Catalizzatore di tale reazione è il platino che si trova in forma solida. La reazione nella catalisi eterogenea avviene sulla superficie del catalizzatore, dove i reagenti vengono trattenuti da forze di superficie, e possono reagire più facilmente.

12.5 La legge cinetica

La velocità di una reazione chimica come abbiamo visto è influenzata dalla concentrazione dei reagenti. Quindi bisogna trovare la relazione matematica tra la velocità di reazione e la concentrazione dei reagenti per ogni reazione. Questa relazione matematica prende il nome di **legge cinetica**, in essa ritroviamo a sinistra la velocità della reazione (v), e a destra il prodotto di una costante (k) per le concentrazioni dei vari reagenti ciascuna elevata ad un dato esponente, gli esponenti possono o meno coincidere con i coefficienti stechiometrici, sono determinabili solo sperimentalmente.
Nel caso di una reazione generica con un solo reagente, tipo:

$$aA \longrightarrow \text{prodotti}$$

(a è il coefficiente stechiometrico di A)
La legge cinetica è data dalla seguente espressione:

$$v = k\,[A]^{\alpha}$$

dove la parentesi quadra indica la concentrazione molare di A.
Nel caso di una reazione generica in cui si hanno due reagenti, tipo:

$$aA + bB \longrightarrow \text{prodotti}$$

la legge cinetica è data dalla seguente espressione:

$$v = k\,[A]^{\alpha}[B]^{\beta}$$

Nel caso di una reazione in cui vi sono tre reagenti, tipo:

$$aA + bB + cC \longrightarrow \text{prodotti}$$

la legge cinetica è data dalla seguente espressione:

$$v = k\,[A]^{\alpha}[B]^{\beta}[C]^{\gamma}$$

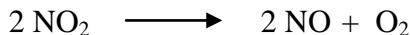
generalmente, il valore degli esponenti coincide con il coefficiente stechiometrico, cioè con il numero delle moli.
La **costante di velocità** (**k**) è detta anche **costante cinetica**, è diversa per ogni reazione e per una stessa reazione aumenta all'aumentare della temperatura, quindi con k la legge cinetica tiene conto della natura dei reagenti e della temperatura.
Il valore degli esponenti α, β, γ è chiamato **ordine di reazione rispetto al reagente**, ad esempio nell'ultima relazione α è l'ordine di reazione rispetto ad A, β è l'ordine di reazione rispetto a B e γ è l'ordine di reazione rispetto a C. La somma di tutti gli esponenti rappresenta l'**ordine totale di reazione** o l'**ordine di reazione**. Quindi l'ordine dell'ultima reazione è uguale a α+β+γ.
Un esempio di reazione del primo ordine è la reazione di decomposizione del pentossido di diazoto:

$$N_2O_5 \longrightarrow NO_2 + NO_3$$

La legge cinetica per questa reazione è:

$$v = k\,[N_2O_5]$$

Un esempio di reazione del secondo ordine è la reazione di decomposizione del diossido di azoto:

$$2\,NO_2 \longrightarrow 2\,NO + O_2$$

La legge cinetica per questa reazione è:

$$v = k\,[NO_2]^2$$

Un esempio di reazione del terzo ordine è la reazione tra l'ossido di azoto e l'ossigeno:

$$2\,NO + O_2 \longrightarrow 2\,NO_2$$

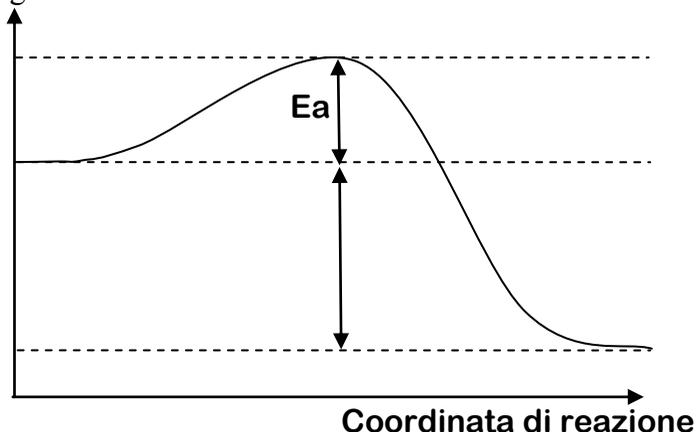
la legge cinetica di questa reazione è:

$$v = k \ [NO]^2[O_2]$$

in quanto la somma degli esponenti presenti nella legge cinetica è pari a 3 (2+1).
Inoltre bisogna dire che esistono delle reazioni che sono di ordine zero, dato che nella relativa legge cinetica la concentrazione dei reagenti non compare, ad esempio quelle indotte dalla luce, la velocità di queste reazioni è costante per tutta la durata della reazione.

$$v = k$$

12.6 L'andamento di una reazione chimica: l'energia di attivazione

Stando a quanto detto precedentemente le reazioni possono avvenire se l'urto tra due molecole è efficace, cioè porta ad un cambiamento nella disposizione degli atomi che le costituiscono. Si iniziano a formare nuovi legami mentre altri invece si rompono, i reagenti gradualmente assumono la struttura dei prodotti e si forma un composto instabile che prende il nome di **complesso attivato**. Quest'ultimo presenta un'energia maggiore di quella dei reagenti, chiamata **energia di attivazione** che è la differenza tra l'energia del complesso attivato e quella dei reagenti.
L'andamento energetico che si verifica nel corso di una reazione chimica può essere rappresentato da un grafico, poniamo in ordinata l'energia e in ascissa la coordinata di reazione.

L’energia di attivazione è come una barriera energetica che i reagenti devono superare per dare luogo alla reazione, le diverse velocità delle reazioni chimiche sono dovute alla diversa energia di attivazione.

12.7 Reazioni multistadio: gli stadi elementari

Gli ordini di reazione e i coefficienti stechiometrici per molte reazioni non coincidono, dato che la maggior parte delle reazioni avviene in più stadi.
Una reazione infatti è l’insieme di più reazioni semplici detti **stadi elementari** o **reazioni elementari**.
La sequenza di questi stadi elementari è detta **meccanismo di reazione**.
In questi meccanismi può succedere che gli stadi abbiano velocità molto diverse e in tal caso la velocità globale è dovuta al processo elementare che impiega maggior tempo, perché ha l’energia di attivazione più alta; esso rappresenta lo **stadio limitante** o **stadio lento**.
Ad esempio per la reazione

$$2A + B_2 \longrightarrow 2\ AB$$

la legge cinetica sarà $v = k\,[A][B_2]$
La reazione avviene in due stadi successivi:

1. $A + B_2 \longrightarrow AB_2$ (lento)
2. $AB_2 + A \longrightarrow 2\ AB$ (veloce)

La velocità dello stadio lento è:

$$v = k\,[A][B_2]$$

che è anche la legge cinetica della reazione globale ricavata sperimentalmente.

Approfondimenti

Esperienza di laboratorio sulla velocità di reazione
http://www.itchiavari.org/chimica/lab/velreaz.html
Animazione sulla energia di attivazione
http://www.mhhe.com/physsci/chemistry/essentialchemistry/flash/activa2.swf
Fattori che influenzano la velocità di reazione chimica,animazione PowerPoint
http://digilander.libero.it/furlanma/fumarino/chimica/reazione.ppt
http://digilander.libero.it/furlanma/fumarino/chimica/tiporeazione.ppt

Test di fine capitolo

http://www.matematicamente.it/test-chimica-superiori/8524-la-cinetica-chimica
http://www.matematicamente.it/test-chimica-superiori/587-chimica-superiori/8474-cinetica-chimica-dai-test-di-ammissione-a-medicina

link verificati il 09/02/2014

13. Termodinamica

13.1 Reazioni chimiche ed energia

Una reazione chimica è sempre accompagnata da una manifestazione energetica. Nel corso di una reazione chimica infatti la scomparsa di determinate sostanze e la formazione di nuove sostanze determinano una cessione e un acquisto energetico.
La **termodinamica** che è lo studio della trasformazione dell'energia spiega perché avvengono le reazioni chimiche e ci permette di prevedere la quantità di calore che assorbono o liberano.
Quando una reazione produce calore, si dice che è **esotermica**, invece è **endotermica** una reazione che assorbe calore dall'esterno.

13.2 I sistemi

In termodinamica un **sistema** è una regione dello spazio che ci interessa, può essere un pallone pieno di gas o un becher con l'acqua. Tutto ciò che non rientra nel sistema è detto **ambiente**.
L'**universo** è l'unione di sistema e ambiente.
I sistemi si classificano in tre categorie: aperti, chiusi o isolati.
Un sistema è **aperto** quando è capace di scambiare col proprio ambiente materia ed energia. La combustione del carbonio scambia con l'esterno l'anidride carbonica che rappresenta la materia e l'energia che è il calore che produce la reazione.
Un sistema **chiuso** scambia solo energia con il suo ambiente ma non può scambiare materia; è il caso di una bombola di gas chiusa che può raffreddarsi o riscaldarsi ma non può cedere il suo contenuto.
Un sistema **isolato** non scambia nulla col suo ambiente, né materia, né energia. Ad esempio un thermos contenente un liquido.

13.3 Il lavoro in termodinamica

Il lavoro è il movimento contro una forza che vi si oppone.
La forza che si oppone allo spostamento di un oggetto per una data distanza è:

$$\text{Lavoro} = \text{Forza} \times \text{Spostamento}$$

L’unità di misura del lavoro è la stessa dell’energia, ovvero il **joule (J)**

$$J = kg \times m^2 \times s^{-2}.$$

La capacità totale di un sistema di effettuare lavoro è **l’energia interna**, **U**. Non possiamo misurare l’energia totale dei sistemi ma possiamo misurare la variazione dell’energia, **ΔU**.

$$\Delta U = w$$

In cui w è l’energia trasferita ad un sistema per mezzo del lavoro, l’energia interna del sistema aumenta se è l’ambiente a compiere lavoro sul sistema (w è positivo), diminuisce se è il sistema a compiere lavoro (w è negativo).

13.4 Il calore

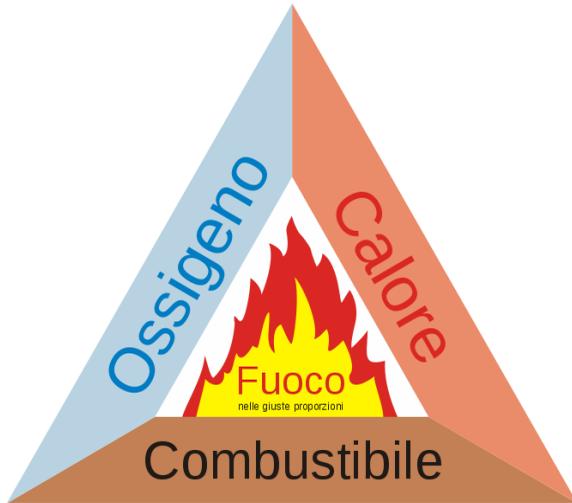
L’energia interna dei sistemi può essere modificata anche mediante trasferimento di energia dall’ambiente sottoforma di calore.
Il calore è l’energia che si può trasferire grazie ad una differenza di temperatura. La quantità di energia che viene trasferita come calore si misura in joule (J) o in calorie.
La **caloria** (**cal**) è la quantità di calore necessaria ad innalzare di 1°C la temperatura di 1g di acqua distillata, più precisamente per portarla da 14,5 a 15,5°C al livello del mare. Un **joule** è il lavoro svolto esercitando la forza di un newton per una distanza di un metro. Una caloria equivale a 4,184J.
Il calore che viene prodotto o assorbito nel corso di una reazione prende il nome di **calore di reazione** o **tonalità termica della reazione**.
Il calore di reazione dipende:

- dal tipo di reazione;
- dalla quantità dei reagenti impiegati;
- dallo stato di aggregazione (solido,liquido e gassoso) di reagenti e prodotti;
- dalle condizioni di temperatura e pressione in cui si trovano reagenti e prodotti.

Vi sono delle **condizioni** definite **standard** corrispondenti alla pressione di 1 atmosfera e alla temperatura di 25 °C: si dice che una

reazione è alle condizioni standard se i reagenti e i prodotti si trovano in tali condizioni.

13.5 Il calore di formazione e calore di combustione

Il **calore di formazione** di un composto è la quantità di calore che viene sviluppata o assorbita quando una mole dello stesso composto si forma a partire dagli elementi che lo costituiscono.
Nella maggior parte delle volte le reazioni di formazione di composti sono esotermiche, quindi i composti durante il processo di formazione cedono energia arrivando a contenuti energetici inferiori rispetto agli elementi costituenti, raggiungendo in questo modo una stabilità maggiore.
La quantità di energia necessaria alla formazione di un composto deve essere la stessa per la decomposizione dello stesso composto. Quindi, quanto più una reazione è esotermica tanto più è stabile il composto che essa forma, poiché maggiore deve essere l'energia per scinderlo.
Possiamo affermare che generalmente più alto è il calore di formazione più stabile è il composto.
Le reazioni di combustione sono molto importanti poiché rappresentano fonti di calore e quindi di energia.
Il **calore di combustione** di una sostanza è la quantità di calore prodotta bruciando completamente una mole della sostanza in questione.
Se il calore di combustione viene rapportato ai grammi delle sostanze prodotte, si parla di **potere calorico**.
I **combustibili** sono tutte quelle sostanze che bruciano facilmente, reagendo con l'ossigeno e liberando grandi quantità di calore.

Il triangolo del fuoco

Tra i combustibili di uso comune abbiamo il carbone (formato da carbonio), dalla sua combustione si libera anidride carbonica e gli idrocarburi (composti formati da carbonio e idrogeno), tra cui ricordiamo il metano, la benzina e il petrolio, dalla cui combustione si libera anidride carbonica e acqua:

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$$

13.6 Il primo principio della termodinamica

Il primo principio della termodinamica è strettamente correlato con il principio di conservazione dell'energia.
Il primo principio implica l'equivalenza di lavoro e calore come mezzi per il trasferimento di energia.
Il **primo principio della termodinamica** asserisce che la variazione di energia interna (ΔE) di un sistema è data dalla somma delle quantità di calore e lavoro scambiate tra sistema e ambiente.
Per energia interna di un sistema intendiamo la somma delle energie presenti nel sistema (energia cinetica, energia potenziale, ecc.). È impossibile calcolarla in quanto corrisponde ai tipi di energia di ogni molecola. Ma dato che essa è una funzione di stato possiamo valutarne l'aumento o la diminuzione.

In una reazione chimica essa corrisponde alla differenza tra l'energia interna dei prodotti e quella dei reagenti.
In termodinamica è importante il concetto di **funzione di stato**, che è una proprietà che dipende solo dallo stato attuale del sistema e non dal modo in cui esso si è determinato.
Le funzioni di stato possono essere **intensive** come la temperatura oppure **estensive** come l'energia interna.
La funzione di stato pur cambiando è indipendente da come è avvenuto il cambiamento.

13.7 Applicazione del primo principio della termodinamica

Dal primo principio della termodinamica seguono interessanti conseguenze.

- **Trasformazione a volume costante:** se un sistema è mantenuto a volume costante non può compiere né lavoro espansivo, né lavoro di compressione. Quindi l'espressione del primo principio della termodinamica $\Delta E = Q + L$.

Per un sistema a volume costante sarà:

$$\Delta E = Q_V$$

dove Q indica il calore e L il lavoro.
Questa espressione significa che la variazione dell'energia interna in un sistema (ΔE) a volume costante equivale al calore ceduto o assorbito (Q_V).
In particolare il processo sarà **endotermico** se **Q_V è > 0**, quindi il sistema ha assorbito calore dall'ambiente e ciò ha aumentato la sua energia interna. Ciò significa che il contenuto energetico dei prodotti è maggiore di quello dei reagenti.
Al contrario il processo sarà **esotermico** se **Q_V è < 0**, il sistema quindi ha ceduto calore all'ambiente e ciò ha provocato una diminuzione della sua energia interna. Ciò significa che il contenuto energetico dei prodotti è inferiore di quello dei reagenti.

- **Processi a pressione costante**, la funzione di stato che ci permette di calcolare le variazioni energetiche in un sistema prende il nome di **entalpia**, e viene indicata con la lettera **H**:

$$H = E + pV$$

L'entalpia di un sistema non può essere calcolata ma possiamo valutare la variazione di entalpia che un sistema subisce; quindi a pressione costante la variazione di entalpia sarà così definita:

$$\Delta H = \Delta E + p\Delta V$$

Dalle formule scritte consegue che:

$$\Delta H = Q_p$$

Quindi la variazione di entalpia di un sistema a pressione costante uguaglia il calore ceduto o assorbito
Da ciò si deduce che un processo chimico è:

- endotermico se Q_p e ΔH sono > 0, e quindi H prodotti > H reagenti;
- esotermico se Q_p e ΔH sono < 0, e quindi H prodotti < H reagenti.

13.8 Entalpia di formazione ed entalpia di reazione

La variazione di entalpia di una razione chimica (ΔH_R) è data dalla differenza tra la somma delle entalpie dei prodotti e la somma delle entalpie dei reagenti:

$$\Delta H_R = \Sigma H_{prodotti} - \Sigma H_{reagenti}$$

Le entalpie di elementi presenti allo stato atomico e molecolare, alla pressione di 1 atmosfera è uguale a zero.
L'**entalpia di formazione (ΔH_f)** di un composto è misurata dal calore assorbito o ceduto quando si forma una mole di composto a partire dai suoi elementi, alla pressione di 1 atmosfera. Il numero di moli di ogni sostanza è indicato dal rispettivo coefficiente stechiometrico nell'equazione chimica.
Esaminiamo la reazione di combustione del carbonio in eccesso di ossigeno:

$$C\ (g) + O_2\ (g) \longrightarrow CO_2(g) \quad \Delta H_R = -393{,}5 KJ/mol$$

Abbiamo detto che l'entalpia di formazione di qualunque elemento è pari a zero quindi dato che in questo caso i reagenti sono tutti elementi, avremo che:

$$\Delta H_R = \Sigma H_{prodotti}$$

e quindi $\Delta H_R = \Delta H_f\,(CO_2) = -393{,}5$ KJ/mol

Conoscendo le entalpie di formazione dei vari composti si può esprimere l'entalpia di una reazione (ΔH_R) che è data dalla differenza tra le entalpie di formazione dei prodotti e quelle dei reagenti:

$$\Delta H_R = \Sigma\Delta H_{prodotti} - \Sigma\Delta H_{reagenti}$$

Per definizione l'**entalpia di reazione** è la variazione di entalpia per mole di sostanza espressa dai fattori stechiometrici dell'espressione chimica.

13.9 La legge di Hess

Quando il valore dell'entalpia ΔH non si può ottenere per via sperimentale, essendo essa una funzione di stato la sua variazione dipende dallo stato finale e iniziale della reazione. Da tale proprietà consegue la **legge di Hess**, secondo la quale il calore di reazione non dipende dagli stadi intermedi attraverso i quali essa si realizza ma dalla natura e dallo stato dei reagenti e dei prodotti. Quindi il valore dell'entalpia per una reazione chimica data dalla somma algebrica di altre reazioni è dato dalla somma algebrica delle entalpie di queste reazioni.
Cioè ΔH resta invariato sia che la reazione avvenga in più stati oppure in uno solo.
Ad esempio la preparazione dell'anidride carbonica può avvenire in due modi:

- $C + O_2 \longrightarrow CO_2$ (in un'unica tappa) $\Delta H = -93,6$ Kcal

- 1) $C + 1/2O_2 \longrightarrow CO$ (in due tappe) $\Delta H_1 = -26,4$ Kcal

  2) $CO + 1/2O_2 \longrightarrow CO2$ $\Delta H_2 = -67,2$ Kcal

In entrambi i casi si ottiene lo stesso valore di ΔH, infatti sommando i ΔH nelle due tappe (ΔH_1) -26,4 Kcal + (ΔH_2) -67,2 Kcal = (ΔH) -93,6 Kcal.
Quindi la quantità di calore prodotta è uguale sia nel caso del processo che avviene in un'unica tappa, che del processo che avviene in due tappe.

13.10 L’entalpia di legame

Abbiamo già detto che nel corso delle reazioni chimiche si rompono i vecchi legami e se ne formano di nuovi. L’energia di legame è l’energia che viene liberata quando si forma un legame tra due atomi in forma gassosa, o l’energia da somministrare per rompere tale legame.
Questa energia può essere espressa come **entalpia di legame** e rappresenta il flusso di calore coinvolto quando si forma o si rompe una mole di un legame allo stato gassoso, a pressione costante.
Dal momento che essa misura il calore necessario per rompere il legame, ha sempre valore positivo.
La formazione di un legame è esotermica, la rottura è endotermica.
Più alta è l’entalpia di legame più calore occorre per rompere il legame.

Approfondimenti

Tavola del potere calorifico al kg dei materiali
http://seieditrice.com/manuale-di-costruzioni/files/2012/01/Potere-calorifico-al-kg.pdf
Determinazione dell'entalpia in una reazione
http://www.itchiavari.org/chimica/lab/entalpia.html
Combustione dell'alluminio, video
http://www.chimica-online.it/video.htm

Videolezioni

La termodinamica
http://lezioni.matematicamente.it/secondaria-secondo-grado/chimica/2623-la-termodinamica.html

Test di fine capitolo

http://www.matematicamente.it/test-chimica-superiori/587-chimica-superiori/8475-termodinamica

link verificati il 09/02/2014

14. Il secondo principio della termodinamica

14.1 Spontaneità ed entalpia

Sappiamo dal primo principio della termodinamica che l'energia in qualsiasi processo di trasformazione si conserva sempre, però non dice nulla riguardo alle condizioni necessarie affinché la reazione avvenga.
Una trasformazione si dice **spontanea** se avviene senza l'ausilio di influenze esterne, ad esempio l'espansione di un gas nel vuoto.
Dato che qualunque sistema tende a raggiungere lo stato di maggiore stabilità corrispondente a quello di minor energia potremmo pensare che solo le reazioni esotermiche siano spontanee dato che portano a prodotti con energia minore rispetto ai reagenti. Ma poiché vi sono reazioni endotermiche spontanee e reazioni esotermiche che non avvengono spontaneamente ciò ci dice che il fattore energetico non è l'unico a determinare la spontaneità di una reazione. Ma bisogna considerare un'altra grandezza che prende il nome di **entropia**.

4.2 Entropia e disordine

Il motivo per il quale un gas si espande nel vuoto è che le sue molecole si dispongono in tutto il recipiente in maniera disordinata.
Gli stati della materia sono caratterizzati da una condizione di ordine-disordine delle particelle che li costituiscono. Passando dallo stato solido in cui le particelle come sappiamo sono molto ordinate a quello aeriforme completamente disordinato.
In un processo spontaneo c'è tendenza verso il disordine, infatti il **secondo principio della termodinamica** dice che qualunque sistema isolato tende spontaneamente ad aumentare il suo grado di disordine.
In termodinamica il disordine è l'**entropia** (**S**), essa si esprime in $J \times K^{-1}$/mol, fu introdotta dal fisico tedesco R. E. Clausius.
Dal momento che l'entropia è una funzione di stato si è più interessati alla sua variazione che ai valori in assoluto.
La variazione di entropia si può calcolare sulla base della seguente espressione:

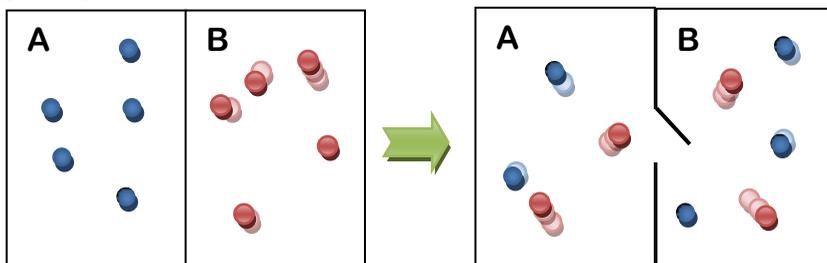
$$\Delta S = Q_{rev}/T$$

$\mathbf{Q_{rev}}$ rappresenta il calore scambiato dal sistema nella trasformazione reversibile, T è la temperatura alla quale avviene la trasformazione.
L'aumento di entropia in una reazione chimica è dovuto a:

- formazione di prodotti gassosi a partire da reagenti solidi o liquidi;
- aumento del numero di molecole dei prodotti rispetto a quello dei reagenti.

La variazione di entropia è data anche dalla seguente espressione:

$$\Delta S = S_{prod} - S_{reag}$$

Una variazione di entropia positiva indica spontaneità, quindi se $\Delta S > 0$ la reazione è favorita statisticamente poiché il disordine ovvero l'entropia dei prodotti è maggiore di quella dei reagenti. Se invece $\Delta S < 0$ la reazione è sfavorita e si ha una diminuzione di entropia dai reagenti ai prodotti.

Aumento di entropia

4.3 L'interpretazione molecolare dell'entropia

Dato che l'entropia è una misura del disordine, si potrebbe immaginare uno stato della materia privo di disordine corrispondente ad entropia zero, ciò è riassunto nel **terzo principio della termodinamica**.
L'entropia di tutti i cristalli perfetti (sostanze i cui atomi sono disposti nello spazio in modo perfettamente ordinato) è la stessa allo zero assoluto della temperatura. In quanto a T = 0 qualsiasi moto molecolare si arresta, aumentando la temperatura le molecole si muovono e l'entropia aumenta. Quindi a temperatura ordinaria l'entropia di qualsiasi sistema è maggiore di zero.

Per calcolare l'e**ntropia a livello molecolare** utilizziamo la formula di Boltzmann:

$$S = k \ln W$$

In cui k è la costante di Boltzmann e corrisponde a $1{,}3807 \times 10^{-23}$ $J \times K^{-1}$, W indica il numero di modi in cui le molecole del campione possono disporsi a parità di energia totale.
A basse temperature le molecole di un gas occupano solo pochi livelli energetici e W sarà piccolo con entropia bassa, aumentando la temperatura le molecole occuperanno più livelli energetici così aumenta W e anche l'entropia.

4.4 Energia libera

La spontaneità di una reazione come abbiamo già visto dipende da due grandezza, ΔH che è la tendenza di un sistema a portarsi verso livelli di energia inferiori e ΔS che è la tendenza verso un disordine maggiore. C'è una terza grandezza termodinamicaa, l'**energia libera di Gibbs** (**G**) dal nome dello scienziato J. Willard Gibbs, ed è espressa in KJ /mol.
Dato che l'energia libera è definita solo da funzioni di stato è anch'essa una funzione di stato:

$$G = H - TS$$

In cui T è la temperatura assoluta.
In un processo a temperatura e pressione costante la **variazione di energia libera** (**ΔG**) di un sistema è:

$$\Delta G = \Delta H - T \times \Delta S$$

Una reazione avviene spontaneamente quando $\Delta G < 0$ cioè ΔG è negativo. Invece in una reazione con $\Delta G > 0$ non è spontanea e per farla avvenire bisogna fornire energia dall'esterno pari all'aumento di ΔG.
Quando $\Delta G = 0$ una reazione è all'equilibrio.
In base al segno che presenteranno ΔH e ΔS una reazione può essere oppure no, e avremo i seguenti casi:

- **Reazione esotermica con aumento di disordine**, $\Delta H < 0$ e $\Delta S > 0$, la reazione è esotermica e spontanea, da essa si libera calore e si

avrà un aumento del disordine (formazione di gas, di molecole più piccole, ecc.) per esempio le reazioni di combustione.

- **Reazione endotermica con diminuzione del disordine,** $\Delta H > 0$, $\Delta S < 0$, si tratta di un caso opposto a quello appena visto, la reazione è endotermica e non spontanea, non avviene se non viene fornita energia dall'esterno, per esempio fotosintesi clorofilliana.
- **Reazione esotermica con diminuzione del disordine,** $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$, la reazione è esotermica e porta ad un maggiore ordine, a basse temperature la reazione è spontanea mentre ad alte temperature non è spontanea, la temperatura è collegata ai valori di ΔH e ΔS, per $T = \Delta H/\Delta S$ il processo si inverte, per esempio nella liquefazione dei gas e nella solidificazione dei liquidi.
- **Reazione endotermica con aumento di disordine,** $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$, la reazione è endotermica e porta verso il disordine, alle alte temperature la reazione è spontanea mentre a quelle basse non avviene e la temperatura alla quale si ha l'inversione del processo è data dalla formula $T = \Delta H/\Delta S$, come esempi abbiamo l'evaporazione e la fusione dell'acqua.

Nella tabella che segue riassumiamo la spontaneità di una reazione in funzione di T, ΔH e ΔS:

Spontaneità	ΔH	ΔS	ΔG
spontanea	$\Delta H < 0$	$\Delta S > 0$	$\Delta G < 0$
non spontanea	$\Delta H > 0$	$\Delta S < 0$	$\Delta G > 0$
non spontanea spontanea	$\Delta H < 0$	$\Delta S < 0$	$\Delta G > 0$ per $T > \Delta H/\Delta S$ $\Delta G < 0$ per $T < \Delta H/\Delta S$
spontanea non spontanea	$\Delta H > 0$	$\Delta S > 0$	$\Delta G < 0$ per $T > \Delta H/\Delta S$ $\Delta G > 0$ per $T < \Delta H/\Delta S$

Approfondimenti

Animazione interattiva sull'entropia
http://www.7stones.com/Homepage/Publisher/entropy.html

Test di fine capitolo

http://www.matematicamente.it/test-chimica-superiori/587-chimica-superiori/8476-secondo-principio-della-termodinamica

link verificati il 09/02/2014

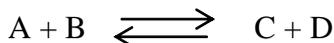
15. Equilibri

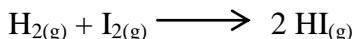
15.1 L'equilibrio chimico

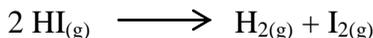
Quando alla fine di una reazione chimica i reagente si sono consumati completamente, si dice che la **reazione** è **irreversibile** e viene rappresentata con una sola freccia come vediamo in basso:

$$A + B \longrightarrow C + D$$

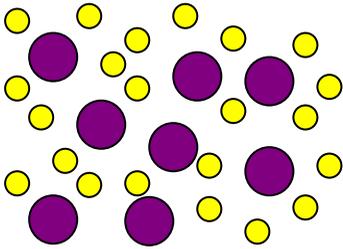
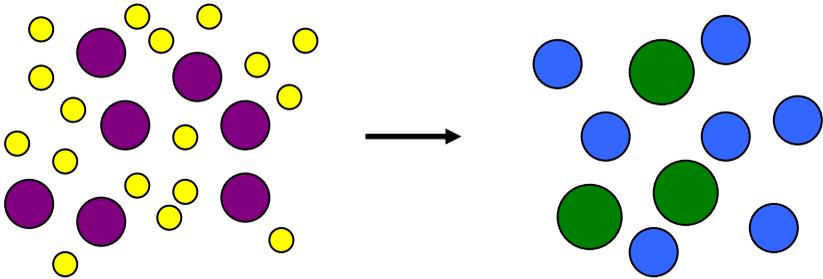
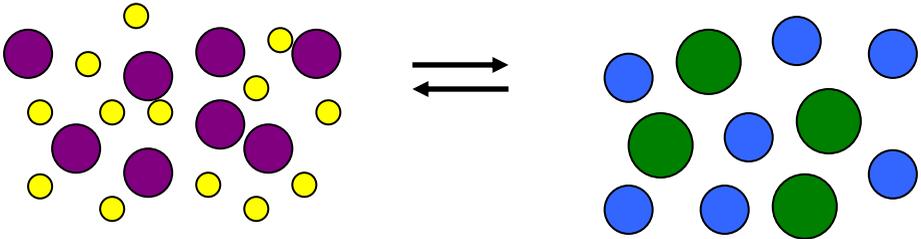
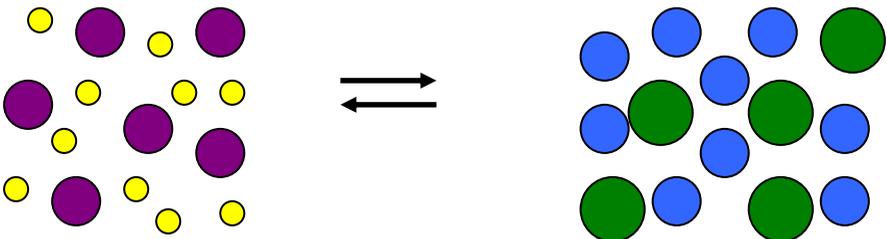
Una **reazione** è **reversibile** quando i reagenti non si sono consumati del tutto e può avvenire anche nel verso opposto. Tale tipo di reazione viene rappresentata con due frecce di verso opposto:

$$A + B \rightleftarrows C + D$$

Un esempio di reazione reversibile è quello della formazione dell'acido iodidrico, in cui si ha una reazione diretta con la trasformazione dei reagenti in prodotti:

$$H_{2(g)} + I_{2(g)} \longrightarrow 2\ HI_{(g)}$$

e una reazione inversa con la trasformazione dei prodotti in reagenti:

$$2\ HI_{(g)} \longrightarrow H_{2(g)} + I_{2(g)}$$

Interpretando la reazione di formazione dell'acido iodidrico da un punto di vista **cinetico**, la velocità alla quale H_2 ed I_2 reagiscono diminuirà in modo proporzionale al diminuire delle loro concentrazioni, in quanto diminuiscono le probabilità d'urto tra le loro molecole.
In contemporanea inizia a comparire HI che comincerà a reagire per dare H_2 ed I_2 con velocità che si incrementa nel tempo.
Dopo un certo tempo le singole concentrazioni di H_2, I_2 ed HI raggiungeranno un valore stabile, che non cambierà più. In altre parole esse raggiungono l'**equilibrio chimico**.
Ciò sta ad indicare che reazione diretta e inversa avvengono simultaneamente e con la stessa velocità portando ad una situazione di **equilibrio dinamico**; infatti il processo non si arresta ma vi sono due processi i cui effetti si annullano l'un l'altro.

Rappresentazione grafica di come una reazione raggiunge l'equilibrio

1) All'inizio di una reazione sono presenti solo i reagenti

2) Appena la reazione inizia cominciano a formarsi i prodotti

3) Una parte dei prodotti si trasforma in reagenti

4) Equilibrio dinamico

15.2 Costante di equilibrio

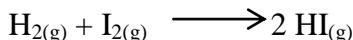
Vi è una relazione matematica tra le concentrazioni dei reagenti e dei prodotti in una reazione chimica allo stato di equilibrio. Ad esempio per una generica reazione reversibile:

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

la costante di equilibrio è data dalla seguente relazione:

$$Ke = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Gli esponenti (a, b, c, d) sono uguali ai coefficienti stechiometrici con cui le rispettive sostanze compaiono nell'equazione bilanciata, le parentesi quadre, come sappiamo indicano la concentrazione molare.
Il valore di Ke è caratteristico per ogni reazione chimica.
La relazione appena vista è la legge dell'equilibrio chimico e prende il nome di legge di azione di massa o legge di Guldberg e Waage, può essere così enunciata: **all'equilibrio il rapporto tra il prodotto delle concentrazioni molari delle sostanze prodotte e quello delle sostanze reagenti, ciascuna elevata ad un esponente corrispondente al proprio coefficiente stechiometrico, è costante a temperatura costante**.
Per convenzione, nell'espressione della legge di azione di massa, al numeratore vengono poste le concentrazioni molari dei prodotti che si trovano a destra dell'equazione. Passiamo adesso ad un esempio pratico, considerando la formazione dell'acido iodidrico che abbiamo già visto in precedenza:

$$H_{2(g)} + I_{2(g)} \longrightarrow 2\ HI_{(g)}$$

La corretta formulazione della legge di azione di massa è:

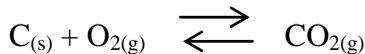
$$Ke = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]}$$

Più alto sarà il valore della costante di equilibrio più la reazione è spostata verso la formazione dei prodotti. Se la costante è bassa

significa che la reazione ha trovato un equilibrio quando si è formata una scarsa quantità di prodotti.

15.3 Equilibri eterogenei

Un **equilibrio omogeneo** è quello appena visto riguardo alla formazione dell'acido iodidrico, in quanto tutte le sostanze partecipanti sono presenti nello stesso stato fisico (gassoso).
Quando le sostanze non sono nello stesso stato fisico ma alcune allo stato gassoso o in soluzione, altre allo stato solido, in tal caso si parla di **equilibrio eterogeneo**. Un esempio di reazione eterogenea è:

$$C_{(s)} + O_{2(g)} \rightleftarrows CO_{2(g)}$$

Per le reazioni eterogenee nella legge di azione di massa non compaiono le concentrazioni delle sostanze solide e liquide che partecipano alla reazione, in quanto la concentrazione di un solido o di un liquido puro si identifica con la sua densità, che non varia se la temperatura non varia.
L'espressione dalla costante di equilibrio sarà la seguente:

$$Ke = \frac{[CO_2]}{[O_2]}$$

15.4 Il principio di Le Chatelier

Il principio di Le Chatelier o **principio dell'equilibrio mobile** afferma che *un sistema in equilibrio reagisce ad una sollecitazione esterna minimizzandone l'effetto*.
Quindi un sistema all'equilibrio se viene alterato, tende a controbilanciare ciò che lo ha perturbato.
Esaminiamo i vari casi che possono provocare uno spostamento di equilibrio, ovvero, per l'aggiunta o la sottrazione di reagenti o prodotti, per variazioni di temperatura e pressione del sistema e per l'aggiunta di un catalizzatore:

- **Addizione o sottrazione di reagenti o prodotti**

Se ad un sistema che si trova all'equilibrio si aggiunge o sottrae una certa quantità di uno dei componenti, la concentrazione di tale sistema

varia e il valore di Ke non sarà più rispettato. A questo punto il sistema reagisce cercando di ristabilire nuovi valori di concentrazioni ristabilendo il valore di Ke. Perciò ad un aumento della concentrazione di uno dei reagenti il sistema reagirà spostando l'equilibrio a destra mentre a un aumento dei prodotti lo spostamento dell'equilibrio sarà a sinistra.

- **Variazione della temperatura**

Al variare della temperatura varia anche il valore di Ke, esso aumenta all'aumentare della temperatura per le reazioni endotermiche e diminuisce per quelle esotermiche. Più precisamente per una reazione endotermica l'aumento della temperatura sposta l'equilibrio a destra, mentre una diminuzione della temperatura lo sposta a sinistra. Per una reazione esotermica l'aumento della temperatura sposta l'equilibrio a sinistra mentre una diminuzione della temperatura lo sposta a destra.

- **Variazione della pressione**

Le variazioni di pressioni si possono ottenere cambiando il volume del recipiente di reazione, ma se una reazione di equilibrio avviene senza variazioni del numero di moli tra reagenti e prodotti pur cambiando il volume del recipiente non si hanno modifiche all'equilibrio.
Diminuendo il volume, aumenta la pressione e l'equilibrio del sistema si sposta nel senso in cui diminuisce il numero di molecole delle specie gassose.

- **Aggiunta di un catalizzatore**

L'aggiunta di catalizzatori rappresenta una sollecitazione esterna che però non ha effetti. Infatti il catalizzatore viene aggiunto per velocizzare la reazione, tale effetto avviene in contemporanea sia sulla reazione diretta che su quella inversa, quindi il sistema non varia e nemmeno l'equilibrio.

15.5 Gli equilibri di solubilità

In una soluzione satura si stabilisce un particolare tipo di equilibrio eterogeneo. Se cristalli di una sostanza vengono messi in un solvente, le particelle di soluto si staccano dalla superficie dei cristalli passando in soluzione, con l'aumentare del numero di tali particelle inizia anche il processo inverso: alcune particelle ritornano alla superficie del cristallo. La velocità dei due processi inversi è la stessa, e quando la soluzione è

satura, il sistema raggiunge l'equilibrio tra il corpo di fondo che rappresenta lo stato solido e la specie in soluzione, tale equilibrio dipende dalla natura fisica e chimica di soluto e solvente e dalla temperatura.
Se consideriamo un sale poco solubile come il cloruro d'argento (AgCl), l'equilibrio eterogeneo sarà espresso dalla seguente relazione:

$$AgCl_{(s)} \rightleftarrows Ag^{+}_{(aq)} + Cl^{-}_{(aq)}$$

La cui costante di equilibrio è:

$$Ke = \frac{[Ag^{+}] \cdot [Cl^{-}]}{[AgCl]}$$

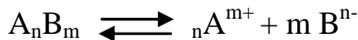
[AgCl] indica la concentrazione del cloruro d'argento solido, dato che il numero di moli che occupa un dato volume in fase solida è costante, pertanto si ha:

$$Ke[AgCl] = [Ag^{+}] \cdot [Cl^{-}]$$

Il valore di Ke [AgCl] prende il nome di **prodotto di solubilità** e si esprime col simbolo K_{PS}

$$K_{PS} = [Ag^{+}] \cdot [Cl^{-}]$$

Il prodotto di solubilità (K_{PS}) di un composto, a una data temperatura, è dato dal prodotto delle concentrazioni dei suoi ioni in una soluzione satura, tutte elevate al proprio coefficiente stechiometrico.
Quindi l'equilibrio di un sale poco solubile con formula A_nB_m sarà:

$$A_nB_m \rightleftarrows {}_nA^{m+} + m\ B^{n-}$$

a cui corrisponde la costante $K_{PS} = [A^{m+}]^{n} \cdot [B^{n-}]^{m}$

15.6 Variazione della solubilità: effetto dello ione comune

Un aumento della temperatura aumenta il K_{PS}, in quanto favorisce la solubilizzazione del composto. La solubilità di un sale può variare anche se la temperatura del sistema non cambia, cioè senza variazioni del suo K_{PS}.
IL cloruro d'argento in acqua dà il seguente equilibrio:

$$AgCl \rightleftharpoons Ag^{+} + Cl^{-}$$

Se si aggiungono in una soluzione di AgCl satura, ioni Cl^{-} avviene l'**effetto dello ione comune**, l'aumento della concentrazione fa spostare a sinistra l'equilibrio, diminuendo la solubilità del sale, ma il valore del K_{PS} rimane inalterato.
Se invece si sottrae uno degli ioni, l'effetto sarà l'opposto, l'equilibrio si sposta a destra con aumento della solubilità del sale.
In definitiva si può dire che la solubilità di un sale diminuisce in una soluzione che presenta uno dei suoi ioni e aumenta quando uno dei suoi ioni viene sottratto.

Approfondimenti

Animazione sul Principio di Le Chatelier
http://www.mhhe.com/physsci/chemistry/essentialchemistry/flash/lechv17.swf
L'equilibrio chimico, l'equilibrio mobile e il principio di Le Chatelier, video
http://www.oilproject.org/lezione/l-equilibrio-chimico-l-equilibrio-mobile-e-principio-di-chatelier-5140.html

Test di fine capitolo

http://www.matematicamente.it/test-chimica-superiori/587-chimica-superiori/8477-equilibri
http://www.matematicamente.it/test-chimica-superiori/587-chimica-superiori/8478-equilibri-dai-test-di-ammissione-a-medicina
link verificati il 09/02/2014

16. Acidi e basi

16.1 Proprietà degli acidi e della basi

Acido e **base** sono termini riferiti a due specie di composti che presentano caratteristiche opposte.
Gli **acidi** possono essere di natura **organica** come l'acido acetico presente nell'aceto, e di natura **inorganica** denominati **acidi minerali**, come l'acido cloridrico.
Se un acido viene sciolto in acqua dà luogo ad una soluzione che:

- ha un sapore aspro come il succo di limone;
- reagisce con molti metalli, formando un sale e sviluppando idrogeno gassoso;
- a contatto con una cartina tornasole la colorano di rosso;
- ha la capacità di neutralizzare le basi.

Una base sciolta in acqua dà luogo ad una soluzione che:

- ha un sapore amaro come acqua e bicarbonato di sodio;
- ha una sensazione saponosa sulla pelle;
- a contatto con una cartina tornasole la colorano di blu;
- ha la capacità di neutralizzare gli acidi.

16.2 Acidi e basi secondo Arrhenius

Il chimico svedese S. Arrhenius, nel 1887 studiando il comportamento di alcune sostanze che sciolte in acqua conducono la corrente elettrica (da lui definite **elettrolite**), concluse che: *gli acidi sono quelle sostanze che sciolte in acqua liberano ioni idrogeno* (H^+):

$$\mathbf{HA \longrightarrow H^+ + A^-}$$

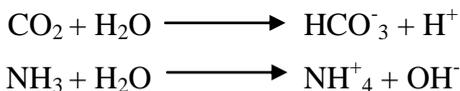
Invece *le basi sono sostanze che sciolte in acqua liberano ioni ossidrile* (OH^-):

$$BOH \longrightarrow B^+ + OH^-$$

La teoria di Arrhenius andava bene per sostanze che già presentavano ioni idrogeno e ossidrile dissociabili, ma non giustificava il

comportamento di sostanze come l'anidride carbonica (CO_2) che, pur non avendo atomi di H nella propria molecola, messa in acqua possiede le stesse proprietà degli acidi. Né andava bene per sostanze come l'ammoniaca (NH_3) che possiede le stesse proprietà delle basi pur non avendo nella propria molecola ioni ossidrili.
Quindi l'affermazione di Arrhenius diventa: *un acido è una sostanza che messa in acqua porta ad un aumento della concentrazione di ioni* H^+. *Invece una base è una sostanza che posta in acqua determina un aumento della concentrazione degli ioni* OH^-.
In definitiva CO_2 è un acido poiché in acqua produce ioni H^+ ed NH_3 è una base poiché in acqua produce ioni **OH^-**, secondo le reazioni seguenti:

$$CO_2 + H_2O \longrightarrow HCO^-_3 + H^+$$

$$NH_3 + H_2O \longrightarrow NH^+_4 + OH^-$$

16.3 Acidi e basi secondo Brönsted e Lowry

Le definizioni di acidi e di basi proposte da Arrhenius col tempo non erano più soddisfacenti in quanto erano relative solo ad acidi e basi in soluzione acquosa. Ad esempio l'acido cloridrico o l'ammoniaca in forma gassosa non potrebbero essere definite rispettivamente acido e base. Invece queste si comportano da acido e da base anche in forma gassosa.
In base a queste considerazione nel 1923 Johannes Brönsted e Thomas Lowry proposero contemporaneamente ma in maniera indipendente una nuova teoria per gli acidi: *un acido è una qualunque specie chimica capace di donare un protone* (H^+)*; una base è una qualunque specie chimica capace di accettare un protone* (H^+)*.*
Lo **ione** $\mathbf{H^+}$ prende il nome di **protone** in quanto esso è un atomo di idrogeno privato del suo unico elettrone e quindi costituito solo da un protone.
Con la nuova teoria proposta da Brönsted e Lowry subentra un nuovo concetto: un acido cedendo un protone si trasforma nella sua **base coniugata**; allo stesso modo una base che acquista un protone si trasforma nel proprio **acido coniugato**.

Dato che i protoni non rimangono isolati, essi possono essere ceduti solo in presenza di una base che li accetti, una reazione tra acido e base avviene quindi mediante uno scambio di protoni che prende il nome di reazione acido-base:

Ad esempio:

1) $HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$

HCl	H_2O		H_3O^+	Cl^-
acido	base		acido coniugato di H_2O	base coniugata di HCl

2) $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$

NH_3	H_2O		NH_4^+	OH^-
base	acido		acido coniugato di NH_3	base coniugata di H_2O

Nel primo esempio l'acqua accetta un protone e quindi si comporta da base, mentre nel secondo cedendo un protone si comporta da acido. L'acqua si comporta sia da base che da acido, si dice che ha carattere **anfotero**, se non viene specificata la specie chimica con cui reagisce non si può classificare né come base né come acido.

16.4 Acidi e basi secondo Lewis

La definizione più recente che permette di definire in modo più completo gli acidi e le basi, è quella di Gilbert Newton Lewis, formulata nel 1926. Lewis sostituì il ruolo che aveva avuto il protone nelle definizioni di acido e base con il doppietto elettronico non condiviso.

Secondo tale teoria le proprietà acide di una specie chimica sono dovute alla disponibilità della stessa ad accettare il doppietto di elettroni,

formando un altro legame, mentre le proprietà basiche sono dovute a specie chimiche che presentano doppietti di elettroni non condivisi.
In definitiva:

- *una **base** è una sostanza che può cedere una coppia di elettroni non condivisa;*
- *un **acido** è una sostanza capace di accettare una coppia di elettroni.*

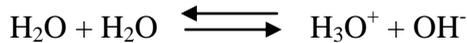
A questo punto la definizione data da Lewis permette di classificare il protone (H^+) come acido dato che può accettare due elettroni.
La nuova teoria formulata da Lewis permette inoltre di classificare cationi capaci di formare legami covalenti dativi come acidi, e sostanze aventi l'ottetto incompleto.
Per Lewis più che acido e base si potrebbe parlare di **elettrofilo** cioè una specie chimica capace di accettare una coppia di elettroni e **nucleofilo** cioè una specie chimica che tende a cedere una coppia di elettroni.

Confronto tra le teorie acido-base

TEORIA	ACIDO	BASE
Arrhenius	una sostanza che sciolta in acqua libera ioni idrogeno (H^+)	una sostanza che sciolta in acqua libera ioni ossidrile (OH^-):
Brönsted e Lowry	qualunque specie chimica capace di donare H^+	qualunque specie chimica capace di accettare H^+
Lewis	una sostanza capace di accettare una coppia di elettroni	una sostanza che può cedere una coppia di elettroni non condivisa

16.5 Autoprotolisi dell'acqua

Come abbiamo detto precedentemente l'acqua a seconda della specie chimica con cui reagisce può assumere caratteristiche di acido o di base. Ma tali caratteristiche, se pur lievemente, possono verificarsi contemporaneamente.
L'acqua pura in minima quantità può condurre corrente elettrica, ciò è dovuto alla presenza in acqua di un piccolo numero di ioni provenienti dalla sua dissociazione che danno luogo all'equilibrio di autoprotolisi:

$$H_2O + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$$

Si tratta di un normale equilibrio acido-base secondo cui una molecola di acqua si comporta da acido, mentre un'altra si comporta da base ed è definito equilibrio di **autoprotolisi dell'acqua**.
In equilibrio con le molecole di acqua dissociate si trovano ioni ossidrile (OH^-) e ioni idronio (H_3O^+).
L'equilibrio è dato dalla seguente costante:

$$Ke = \frac{\left[H_3O^+\right] \cdot \left[OH^-\right]}{\left[H_2O\right]^2}$$

Il valore della costante a 25°C è molto basso ($3,25 \cdot 10^{-18}$) quindi l'equilibrio è spostato a sinistra, per cui il numero delle molecole d'acqua dissociate è così basso da non far variare in maniera significativa il numero iniziale di molecole d'acqua. Ne consegue che la concentrazione dell'acqua $[H_2O]^2$ può ritenersi costante e quindi Ke diventa Kw:

$$Kw = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = Ke \cdot [H_2O]^2$$

La costante **Kw** denominata **prodotto ionico dell'acqua**, varia solo al variare della temperatura, a 25°C il suo valore è $1,0 \times 10^{-14}$ mol/L.

$$[H_3O^+] \cdot [OH^-] = 1,0 \times 10^{-14}$$

Dato che dalla dissociazione di una molecola d'acqua si ottiene uno ione H^+ e uno OH^- , si può ritenere che la concentrazione degli ioni H^+ ovvero H_3O^+ sia uguale a quella degli ioni OH^-.
Quindi $[H^+] = [OH^-] = 1,0 \times 10^{-7}$ mol/L.

16.6 Soluzioni neutre, acide e basiche

La concentrazioni di ioni idronio e ioni ossidrili nell'acqua pura è la stessa, quindi $[H_3O^+] = [OH^-] = 1,0\times10^{-7}$ M.
In tali condizioni l'acqua pura si definisce neutra.
Ma se viene aggiunta una sostanza (acido) che fa aumentare la concentrazione di H_3O^+ o degli ioni OH^- (base) non vi sarà più uguaglianza tra le due concentrazioni e quindi la soluzione non può essere più definita neutra.
In base alla prevalenza degli ioni H_3O^+ o degli ioni OH^- distinguiamo tre tipi di soluzioni:

- **soluzione acida**: $[H_3O^+] > [OH^-]$ quindi $[H_3O^+] > 1,0\times10^{-7}$ M
- **soluzione basica**: $[H_3O^+] < [OH^-]$ quindi $[H_3O^+] < 1,0\times10^{-7}$ M
- **soluzione neutra**: $[H_3O^+] = [OH^-]$ quindi $[H_3O^+] = 1,0\times10^{-7}$ M

16.7 Il pH

Per convenienza l'acidità o la basicità di una soluzione può essere indicata con i valori delle concentrazioni degli ioni idronio in forma esponenziale o può essere indicata in forma logaritmica mediante una grandezza che prende il nome di **pH**, da leggere (piacca).
Il pH si definisce come logaritmo decimale negativo della concentrazione idrogenionica cioè degli H^+ o degli H_3O^+.

$$pH = -\log [H^+]$$

Se la concentrazione di H^+ è espressa con una potenza del 10, il pH è uguale all'esponente col segno cambiato. Ad esempio se la concentrazione degli ioni $H^+ = 10^{-7}$M, il pH = +7.
Il pH può assumere valori che vanno da 0 a 14, ma nel caso di acidi e basi molto concentrati i valori potrebbero essere diversi rispetto a tali limiti.
Si definisce **pOH** il logaritmo decimale della **concentrazione ossidrilionica**.

$$pOH = -\log [OH^-]$$

		$[H^+]$	$[OH^-]$	**Valori di pH di alcune sostanze comuni**
	0	10^{0}	10^{-14}	HCl 1M
Acidità	1	10^{-1}	10^{-13}	Succo gastrico (1,5-2,0)
crescente	2	10^{-2}	10^{-12}	Succo di limone
	3	10^{-3}	10^{-11}	Aceto
	4	10^{-4}	10^{-10}	Succo di pomodoro
	5	10^{-5}	10^{-9}	Caffé
	6	10^{-6}	10^{-8}	Urina
pH neutro	7	10^{-7}	10^{-7}	Acqua pura
	8	10^{-8}	10^{-6}	Acqua di mare (7,7-8,3)
	9	10^{-9}	10^{-5}	Sapone per le mani
	10	10^{-10}	10^{-4}	Sapone per le mani
	11	10^{-11}	10^{-3}	Ammoniaca domestica (11,5)
Basicità	12	10^{-12}	10^{-2}	Varechina (12,5)
crescente	13	10^{-13}	10^{-1}	Lisciva (13,5)
	14	10^{-14}	10^{-0}	NaOH 1M

16.8 Misura e importanza del pH

Il pH ha un ruolo importante nei processi produttivi, come quelli biotecnologici in cui opportuni microorganismi operano importanti trasformazioni.
Il pH inoltre riveste un ruolo di notevole importanza nella produzione di farmaci come la penicillina.
Per misurare il pH di una soluzione si possono utilizzare degli **indicatori**, cioè sostanze di origine naturale estratte da pigmenti naturali di piante e fiori. Aggiunti in quantità minime a soluzioni assumono colorazioni diverse in base al pH.
Per ogni indicatore esiste un valore di pH per il quale esso cambia colore, tale fenomeno è chiamato **viraggio**.
Vi sono inoltre le cartine universali, strisce di carta imbevute di una miscela di diversi indicatori che assumono un colore diverso a seconda del valore del pH.

Cartine indicatrici universali

Infine vi sono i piaccametri che sono strumenti che permettono una misura più accurata, semplicemente immergendo l'elettrodo nella soluzione da esaminare.

Piaccametri

Approfondimenti

Esperimenti con acidi e basi
http://www.funsci.com/fun3_it/acidi/acidi.htm
Determinazione dell'acidità del succo di limone
http://www.itchiavari.org/chimica/lab/titolim.html
Lista degli indicatori di colore
http://sbeccompany.fr/sciences/chimie/indicateurs/liste_indicateurs_pH.pdf
Come costruire un indicatore di Ph (video inglese)
http://video.about.com/chemistry/Cabbage-pH-Indicator.htm
Determinazione PH mediante indicatori, animazione in PowerPoint
http://digilander.libero.it/furlanma/fumarino/chimica/indicatori.ppt
Dissociazione dell'acido acetico, animazione
http://dwb4.unl.edu/chemAnime/AAAWD/AAAWD.html
Acidi deboli e acidi forti, animazione
http://didattica-online.polito.it/CHIMICA/dismic/filmati/15_equilibri_acido_base/acid_ionization.swf

Test di fine capitolo

http://www.matematicamente.it/test-chimica-superiori/8526-acidi-basi
http://www.matematicamente.it/test-chimica-superiori/587-chimica-superiori/8480-acdi-e-basi-dai-test-di-ammissione-a-medicina

link verificati il 09/02/2014

17. Reazioni acido-base

17.1 Acidi forti e acidi deboli

Gli acidi che in soluzione acquosa si dissociano completamente sono definiti **acidi forti**, per tali acidi la costante di equilibrio presenta valori elevati ed è completamente spostata verso destra. La reazione di dissociazione si scrive con una sola freccia, dato che la reazione è praticamente completa, come vediamo di seguito per l'acido cloridrico:

$$HCl + H_2O \longrightarrow H_3O+ + Cl^-$$

Sono definiti **acidi deboli**, gli acidi che in soluzione acquosa si dissociano in parte. Per tali acidi la reazione di dissociazione si scrive mediante la doppia freccia, dato che essa non avviene completamente ma ad un certo punto raggiunge l'equilibrio. Tale equilibrio presenta una costante di dissociazione definita **costante acida** ed indicata con **Ka**.
Il Ka misura la forza di un acido: se il suo valore è alto l'equilibrio è spostato verso destra, ciò indica che molte molecole dell'acido hanno ceduto protoni e quindi l'acido è forte. Se il valore di Ka è basso l'acido è debole.
Un esempio di acido debole è l'acido cianidrico (HCN), vediamo di seguito la sua reazione di dissociazione:

$$HCN \rightleftarrows H^+ + CN^-$$

con costante di equilibrio:

$$Ka = \frac{\left[H^+\right] \cdot \left[CN^-\right]}{\left[HCN\right]}$$

Nella soluzione acquosa di un acido debole come quello cianidrico vi saranno sia ioni dovuti a molecole dissociate come H^+ e CN^- che molecole dissociate come HCN.
In soluzione acquosa saranno definiti acidi forti tutti quelli più forti di H_3O^+ e deboli tutti gli altri.

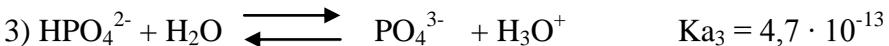
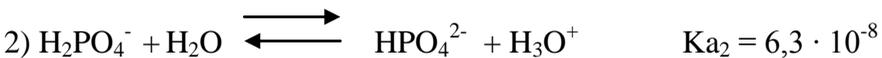
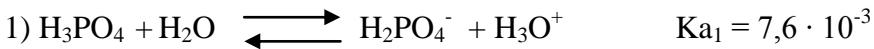
Un acido forte colora la cartina di tornasole di rosso intenso, mentre un acido debole la colora di rosa.

17.2 Acidi poliprotici

Gli acidi possono essere classificati come **monoprotici** o **poliprotici** a seconda del numero di idrogeni ionizzabili presenti nella loro molecola.
L'acido cloridrico (HCl) è un esempio di acido monoprotico.
Per gli acidi poliprotici come l'acido solforico (H_2SO_4) e l'acido fosforico (H_3PO_4) si possono determinare più dissociazioni, in quanto la dissociazione può avvenire solo per alcuni idrogeni o per tutti idrogeni presenti nella molecola.
La **prima dissociazione** corrisponde alla perdita del primo H^+, la **seconda dissociazione** alla perdita del H^+ e così via, per ogni dissociazione vi sarà un determinato equilibrio con la corrispondente costante di equilibrio.
Ad esempio per H_3PO_4 avremo tre costanti per le tre dissociazioni:

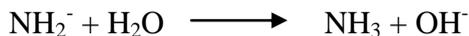
1) $H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H_3O^+$ $\quad Ka_1 = 7,6 \cdot 10^{-3}$

2) $H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H_3O^+$ $\quad Ka_2 = 6,3 \cdot 10^{-8}$

3) $HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons PO_4^{3-} + H_3O^+$ $\quad Ka_3 = 4,7 \cdot 10^{-13}$

Come si può notare vi è un andamento decrescente per i valori delle costanti; ciò avviene poiché in seguito alla prima dissociazione si deve allontanare un protone da uno ione che diventa sempre più negativo.

17.3 Basi forti e basi deboli

Le basi come gli acidi possono essere classificate in forti e deboli.
Le basi che in soluzione acquosa si dissociano completamente vengono definite **basi forti**. Un esempio di basi forti è dato dagli idrossidi.
Nelle reazioni di dissociazione verrà utilizzata una sola freccia:

$$NH_2^- + H_2O \longrightarrow NH_3 + OH^-$$

Quando alcune molecole di una base non si dissociano in ioni significa che è una **base debole**, in tal caso la reazione non avviene completamente ma raggiunge l'equilibrio e pertanto verrà indicata con la doppia freccia. La costante di equilibrio è chiamata **costante basica** e indicata con **Kb**.
Passiamo ad un esempio pratico. L'ammoniaca è una base debole, la cui reazione di dissociazione è la seguente:

$$NH_3 + H_2O \longrightarrow NH_4^+ + OH^-$$

con costante di equilibrio:

$$Kb = \frac{\left[NH_4^+\right] \cdot \left[OH^-\right]}{\left[NH_3\right]}$$

Il valore di Kb esprime la misura della forza di una base e quindi la sua tendenza ad accettare protoni. Più alto è il valore di Kb più forte è la base.
Anche le basi come gli acidi possono essere poliprotiche e attraverso equilibri successivi possono accettare più di un protone.
Bisogna aggiungere che la forza di un acido e quella della sua base coniugata sono collegate, in quanto un acido è forte se cede facilmente un protone, e la sua base coniugata che ha poca tendenza ad accettarlo è debole. In conclusione, all'aumentare della forza di un acido, la forza della sua base coniugata diminuisce e viceversa.

17.4 Acidi e basi: calcolo del pH

Per determinare il pH di una soluzione bisogna stabilire la concentrazione degli ioni H^+.

- Per gli **acidi fort**i, che sono completamente dissociati in soluzione acquosa, l'equilibrio è spostato a destra e la concentrazione iniziale dell'acido corrisponde alla concentrazione di H^+ in soluzione:
  concentrazione iniziale dell'acido (Ca) = $[H^+]$ e quindi:

$$pH = -\log Ca$$

- Per **basi forti**, che sono completamente dissociate in ioni vale lo stesso discorso fatto per gli acidi:
  concentrazione iniziale della base (Cb) = $[OH^-]$ e quindi:

$$pOH = -\log Cb$$

- Per **acidi e basi deboli**, solo una bassa percentuale di questi si dissocia in ioni per cui hanno una concentrazione di ioni H^+ e OH^- diversa da quella dell'acido e dalla base da cui derivano.

Nel caso di un generico acido debole HB, il comportamento in acqua sarà:

$$HB + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + B^-$$

$$Ka = \frac{\left[H_3O^+\right]\left[B^-\right]}{[HB]}$$

Poiché $[H_3O^+]=[B^-]$ si ha $Ka = \frac{\left[H_3O^+\right]^2}{[HB]}$

[HB] è la concentrazione molare iniziale dell'acido (Ca), ne deriva che

$$\left[H_3O^+\right] = \sqrt{Ka \cdot Ca}$$

Si procede in modo analogo per una base debole.

Costanti di ionizzazione kb di alcune basi deboli

Nome	**Formula**	K_b
Acqua	H_2O	$1.8x10^{-16}$
Ammoniaca	NH_3	$1.8x10^{-5}$
Etilammina	$C_2H_5NH_2$	$6.5x10^{-4}$
Idrazina	NH_2NH_2	$1.7x10^{-6}$
Ione ossidrile	OH^-	55
Nicotina	$C_{10}H_{14}N_2$	$1.0x10^{-6}$
Urea	$CO(NH_2)_2$	$1.3x10^{-4}$

Costanti di dissociazione degli acidi
Fonti http://www.itchiavari.org/chimica/tabelle/kacidi.html e Wikipedia

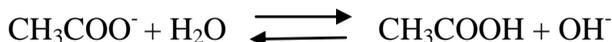
Acido	**Formula**	**K_a**
Acetico	CH_3COOH	$1.74x10^{-5}$
Acqua	H_2O	$1.8x10^{-16}$
Arsenico	H_3AsO_4	$5.8x10^{-3}$
Borico	H_3BO_3	$5.81x10^{-10}$
Carbonico	H_2CO_3	$4.44x10^{-7}$
Cianidrico	HCN	$7.2x10^{-10}$
Citrico	$HOOC(OH)C(CH_2COOH)_2$	$7.45x10^{-4}$
Cloridrico	HCl	elevata $\sim 10^7$
Fenolo	C_6H_5OH	$1.29x10^{-10}$
Fosforico	H_3PO_4	$7.11x10^{-3}$
Formico	HCOOH	$1.77x10^{-4}$
Glicolico	$HOCH_2COOH$	$1.47x10^{-4}$
Fluoridrico	HF	$6.7x10^{-4}$
Solfidrico	H_2S	$9.6x10^{-8}$
Iodico	HIO_3	$1.7x10^{-1}$
Lattico	$CH_3CHOHCOOH$	$1.39x10^{-4}$
Nitrico	HNO_3	Elevata ~24
Nitroso	HNO_2	$7.1x10^{-4}$
Ossalico	HOOCCOOH	$5.60x10^{-2}$
Perclorico	$HClO_4$	Elevata
Periodico	H_5IO_6	$2x10^{-2}$
Picrico	$(NO_2)_3C_6H_2OH$	$4.3x10^{-1}$
Salicilico	$C_6H_4(OH)COOH$	$1.06x10^{-3}$
Solforico	H_2SO_4	Elevata $\sim 10^5$
Solforoso	H_2SO_3	$1.23x10^{-2}$

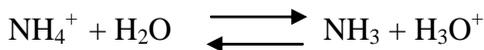
17.5 Il pH della soluzione di un sale

I **sali** solubili in acqua si dissociano completamente negli ioni che li formano, se consideriamo il cloruro di sodio (NaCl) avremo:

$$NaCl \xrightarrow{H_2O} Na^+ + Cl^-$$

Sia il sodio che il cloro non modificano la concentrazione di H^+ e OH^- e quindi non influenzano il valore del pH.
Possiamo dire a questo punto che le soluzioni di sali provenienti da un acido forte e da una base forte mantengono il pH neutro (7).
La situazione è diversa quando in acqua si scioglie acetato di sodio (CH_3COONa). Lo ione sodio Na^+ anche in questo caso non reagirà con l'acqua, mentre lo ione acetato CH_3COO^- è una base debole coniugata di un acido debole (precisamente l'acido acetico CH_3COOH) che porta al seguente equilibrio:

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

che porta alla formazione di una piccola quantità di ioni OH^- capace di innalzare il pH della soluzione verso valori alcalini. Di conseguenza possiamo affermare che alcuni sali contenenti anioni costituiti da basi di forza non trascurabile reagiscono con l'acqua provocando un'idrolisi alcalina.
Il processo opposto avviene in presenza ad esempio di una soluzione di nitrato di ammonio (NH_4NO_3) che in acqua si dissocia completamente in NO_3^- che è una base che deriva dall'acido nitrico (HNO_3 acido forte) e non reagisce con l'acqua e NH_4^+ che è un acido coniugato di una base debole e che in acqua raggiunge il seguente equilibrio:

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$

che porta alla formazione di una piccola quantità di ioni H_3O^+ capace di abbassare il pH della soluzione verso valori acidi, quindi si può dire che alcuni sali contenenti cationi costituiti da acidi di forza non trascurabile, reagiscono con l'acqua provocando un'idrolisi acida.
Esistono inoltre casi in cui entrambi gli ioni provocano idrolisi, in tal caso il pH è legato al valore di Ka e Kb.

17.6 Le soluzioni tampone

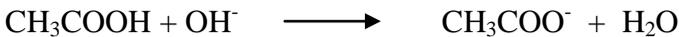
Una soluzione acquosa si definisce **tampone** quando è costituita da una coppia coniugata acido debole - base debole e il suo pH varia in misura relativamente piccola all'aggiunta di acidi o di basi.
I sistemi tampone presentano un acido e una base coniugati entrambi moderatamente deboli.
Ad esempio per preparare una soluzione tampone si scioglie in acqua un acido debole come l'acido acetico, CH_3COOH e il suo sale, l'acetato di sodio, CH_3COONa, da quest'ultimo si ottiene CH_3COO^- la base coniugata dell'acido poiché il sale si dissocia completamente:

$$CH_3COONa \longrightarrow CH_3COO^- + Na^+$$

Quindi la miscela di acido e base coniugata (CH_3COOH e CH_3COO^-) si oppone a grandi variazioni di pH reagendo con l'eccesso di H_3O^+ o di OH^- presenti in soluzione quando vengono aggiunti un acido o una base forte.
Se nella soluzione tamponata si aumenta la concentrazione di H_3O^+ questi reagiscono con CH_3COO^- per formare l'acido coniugato CH_3COOH:

$$CH_3COO^- + H_3O^+ \longrightarrow CH_3COOH + H_2O$$

A questo punto aumentando la concentrazione di OH^- questi reagiranno con l'acido per formare la base coniugata:

$$CH_3COOH + OH^- \longrightarrow CH_3COO^- + H_2O$$

Quindi in una soluzione tamponata, l'acido si oppone all'aggiunta di una base e la sua base coniugata all'aggiunta di un acido. Per entrambi i casi il pH della soluzione, anche se modificato, ha una variazione molto inferiore rispetto a quella che si avrebbe in una soluzione non tamponata. Fino a che le concentrazioni della base coniugata e dell'acido saranno sufficienti il sistema avrà la possibilità di tamponare.
I tamponi possono essere classificati in:

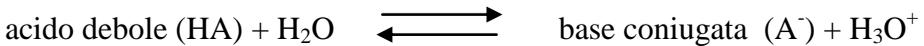
- **tamponi acidi** costituiti da un acido debole e dalla sua base coniugata presente sottoforma di sale, tamponano le soluzioni a pH < 7, ne è un esempio la soluzione di acido acetico e acetato di sodio che abbiamo visto sopra;

- **tamponi basici** costituiti dalla soluzione di una base debole e del suo acido coniugato sottoforma di sale, tamponano le soluzioni a pH > 7.

I tamponi in laboratorio servono a tarare i piaccametri, a coltivare i batteri, a controllare il pH e per moltissimi altri usi.

17.7 Calcolo del pH delle soluzioni tampone

Per calcolare il pH delle soluzioni tampone indicheremo con Ca la concentrazione dell'acido debole e con Cs la concentrazione della sua base coniugata proveniente da un suo sale ottenuto con una base forte.
Equilibrio di ionizzazione dell'acido:

acido debole (HA) + H_2O $\rightleftarrows$ base coniugata (A^-) + H_3O^+

otteniamo la costante:

$$Ka = \frac{\left[A^-\right] \cdot \left[H_3O^+\right]}{[HA]}$$

da cui $$\left[H_3O^+\right] = \left[H^+\right] = \frac{[Ka] \cdot [HA]}{\left[A^-\right]}$$

Poiché il valore di Ka è molto piccolo, si approssima la concentrazione di HA alla concentrazione dell'acido Ca, e la concentrazione di A^- alla concentrazione iniziale del sale Cs, poiché gli ioni H^+ derivanti dalla ionizzazione di HA sono trascurabili rispetto a Ca e a Cs, si avrà:

$$[H^+] = Ka \cdot Ca / Cs$$

a questo punto è possibile calcolare il pH e se Ca = Cs si avrà: $[H^+]$ = Ka, per cui:

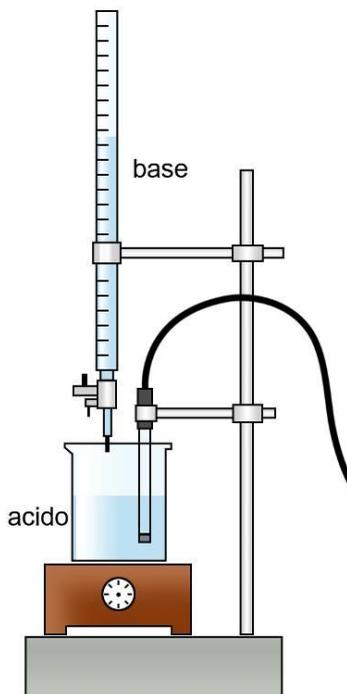
$$pH = -\log Ka = pKa$$

Allo stesso modo volendo calcolare il pH di una soluzione tampone costituita da una base debole in presenza del suo acido coniugato si avrà:

$$[OH^-] = Kb \cdot Cb / Cs$$

Da cui si può calcolare pOH e quindi pH.

17.8 La titolazione

La **titolazione** è una tecnica chimica che si applica per determinare la concentrazione o **titolo** di un acido o di una base in una soluzione.
Si possono avere **titolazioni acido-base** in cui un acido reagisce con una base o **titolazioni redox** in cui la reazione coinvolge un ossidante ed un riducente.
La titolazione consiste nel versare molto lentamente, una soluzione a concentrazione nota detta **titolante** da una buretta (tubo di vetro graduato munito di rubinetto, che consente di aggiungere il titolante goccia a goccia e contemporaneamente misurarne il volume), dentro ad una beuta che contiene la soluzione da titolare a concentrazione incognita, fino a che la reazione non sia completa.

Titolazione

Volendo conoscere la concentrazione di una soluzione basica, si dovrà aggiungere ad un volume noto di questa, una soluzione di un acido di cui si conosce la concentrazione. Attraverso la buretta si aggiunge la

soluzione acida, man mano che le soluzioni si mescolano fino al **punto equivalente** che corrisponde al consumo totale del reagente da titolare e presenta valore di pH 7; ciò accade quando acido e base sono entrambi forti. Se invece la titolazione viene fatta con acido debole e base forte, o viceversa, il punto di equivalenza non si avrà a pH 7. Nel primo caso il pH del punto finale è basico e nel secondo è acido.
Quando il reagente da titolare è stato consumato del tutto e le due specie sono nel rapporto di 1:1 per il numero di equivalenti vale la seguente espressione:

$$V_b \text{ n. equivalenti}_{\text{base}} = V_a \text{n. equivalenti}_{\text{acido}}$$

quindi: $N_b \cdot V_b = N_a \cdot V_a$
da cui: $N_b = N_a \cdot V_a / V_b$
$\mathbf{V_b}$ = volume della base;
$\mathbf{N_b}$ = concentrazione della base espressa in normalità;
$\mathbf{V_a}$ = volume dell’acido;
$\mathbf{N_a}$ = concentrazione dell’acido espressa in normalità.
La normalità di una soluzione è data da:

$$N = \frac{n.eq.soluto}{Vsoluz.(L)}$$

dove l’equivalente chimico o massa equivalente (al numeratore) dipende dal tipo di composto e quindi dal tipo di reazione in cui è coinvolto e si definisce come la quantità di composto a cui corrisponde una mole di unità reattive. Per un agente ossidante è la quantità di sostanza che acquista una mole di elettroni, mentre per un riducente è quella che cede una mole di elettroni.
L’equivalente o massa equivalente è data da:

$$m_{eq} = \frac{Mr}{val.op.}$$

Dove Mr è la massa molare del soluto e la valenza operativa il numero degli elettroni scambiati.
La normalità è calcolabile anche come N = M · val. op.
Dove M rappresenta la molarità.

Approfondimenti

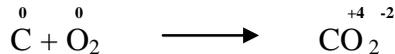
Costanti di dissociazione degli acidi
http://www.itchiavari.org/chimica/tabelle/kacidi.html
Titolazione con acido e base forte, animazione PowerPoint
http://digilander.libero.it/furlanma/fumarino/chimica/titolare.ppt
Tabella delle ka degli acidi deboli
http://www.pianetachimica.it/giochi/test/Tabella_Acidi_KA.pdf

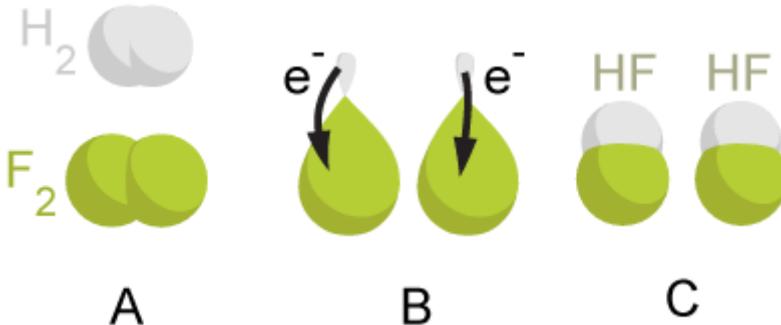
Test di fine capitolo

18. Le ossidoriduzioni

18.1 Ossidazione e riduzione

Molte reazioni avvengono con scambio di elettroni da una specie chimica ad un'altra, ciò comporta una **variazione del numero di ossidazione**. Si dice che un elemento si **ossida** quando il suo numero di ossidazione aumenta per perdita di elettroni. Al contrario un elemento si **riduce** se il suo numero di ossidazione diminuisce per acquisto di elettroni.
Come esempio consideriamo la reazione di combustione tra il carbonio e l'ossigeno:

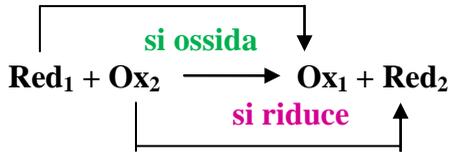
$$\overset{0}{C} + \overset{0}{O_2} \longrightarrow \overset{+4}{C}\overset{-2}{O_2}$$

- Il carbonio si ossida in quanto il suo numero di ossidazione passa da 0 a +4, perdendo 4 elettroni.
- L'ossigeno si riduce in quanto il suo numero di ossidazione passa 0 a -2, acquistando 2 elettroni.

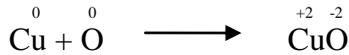
Ogni ossidazione è accompagnata da una riduzione e viceversa, poiché gli elettroni ceduti da un elemento devono essere acquistati da un altro. Si parla perciò di reazioni di **ossido-riduzioni**, o brevemente di **reazioni redox**.

Una reazione redox

18.2 Ossidante e riducente

In conclusione si può affermare che:

- l’elemento che si riduce è un ossidante;
- l’elemento che si ossida è un riducente.

In genere per qualunque reazione di ossido-riduzione è valido il seguente schema:

Dove Red sta per specie ridotta e Ox per specie ossidata.
Una reazione di ossido-riduzione può considerarsi come somma di due semireazioni: **semireazione di ossidazione** e **semireazione di riduzione**. Ad esempio nella reazione tra il rame e l’ossigeno:

$$\overset{0}{Cu} + \overset{0}{O} \longrightarrow \overset{+2}{Cu}\overset{-2}{O}$$

Possiamo distinguere:

1) Reazione di ossidazione:

$$\overset{0}{Cu} \longrightarrow \overset{2+}{Cu} + 2e^-$$

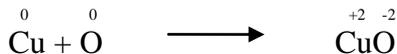
2) Reazione di riduzione:

$$O + 2e^- \longrightarrow \overset{2-}{O}$$

Che sommate danno:

$$\overset{0}{Cu} + \overset{0}{O} + 2e^- \longrightarrow \overset{+2}{Cu}\overset{-2}{O} + 2e^-$$

E semplificando:

$$\overset{0}{Cu} + \overset{0}{O} \longrightarrow \overset{+2}{Cu}\overset{-2}{O}$$

18.3 Il numero di ossidazione

Il **numero di ossidazione** (**n.o**), indica una carica fittizia che un atomo potrebbe assumere, partendo dal presupposto che gli elettroni di legame appartengano tutti all'atomo più elettronegativo.
Il numero di ossidazione può essere assegnato ad ogni atomo in un composto, rispettando le seguenti regole:
1. Il numero di ossidazione in un atomo elementare, quindi non combinato con altri atomi, ad esempio l'O nella molecola di O_2, l'N nella molecola N_2 è uguale a 0. Lo stesso vale per gli elementi monoatomici come Na, Cu, Fe.
2. Il numero di ossidazione dell'H nei suoi composti è +1, quando è combinato con un elemento più elettropositivo come nel caso di LiH è invece -1.
3. Il numero di ossidazione dell'ossigeno nei suoi composti è -2, ad eccezione dei perossidi come H_2O_2, Na_2O_2 che è -1; combinato col fluoro come in OF_2 ha valore di +2, poiché il fluoro è l'unico elemento più elettronegativo dell'ossigeno.
4. La somma algebrica dei numeri di ossidazione degli atomi in un composto elettricamente neutro è uguale a 0. Ad esempio, nella molecola CO_2, sappiamo dalla regola 2 che il numero di ossidazione dell'ossigeno è uguale a -2, quindi avremo $x + 2\times(-2) = 0$, dove x rappresenta il numero di ossidazione del C, quindi $x = 4$.
5. La somma dei numeri di ossidazione degli atomi in uno ione è uguale alla carica dello ione stesso. Ad esempio per OH^-, l'ossigeno ha numero di ossidazione -2, l'idrogeno +1, la loro somma algebrica dà -1.

18.4 Bilanciamento delle reazioni di ossido-riduzione

Per bilanciare una reazione redox, bisogna prima bilanciare gli elettroni e poi gli atomi tra reagenti e prodotto.
Vi sono due metodi per bilanciare una reazione redox: il metodo della variazione del numero di ossidazione e il metodo delle semireazioni.

18.4.1 Metodo della variazione del numero di ossidazione

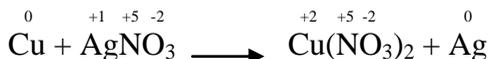
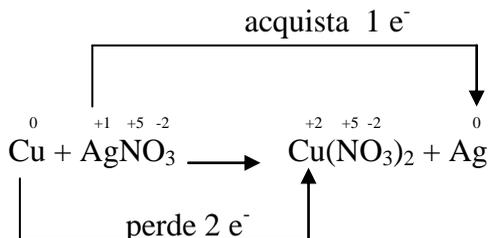
<u>Esempio</u>

Bilanciare la reazione:

$$Cu + AgNO_3 \longrightarrow Cu(NO_3)_2 + Ag$$

<u>Soluzione</u>:

a) Individuare tra reagenti e prodotti quali elementi variano il numero di ossidazione, quindi scrivere il numero di ossidazione di ciascun elemento:

$$\overset{0}{Cu} + \overset{+1}{Ag}\overset{+5}{N}\overset{-2}{O_3} \longrightarrow \overset{+2}{Cu}(\overset{+5}{N}\overset{-2}{O_3})_2 + \overset{0}{Ag}$$

b) Indicare lo scambio di elettroni tra gli atomi usando delle frecce:

in questo caso si è ossidato il rame che è passato da 0 a +2, e si è ridotto l'argento che è passato da +1 a 0;

c) Bilanciare ciascun elemento con un opportuno coefficiente tenendo presente che il numero totale di elettroni ceduti nell'ossidazione deve essere uguale al numero totale di elettroni acquistati nella riduzione. Davanti all'elemento che si è ossidato si mette un coefficiente uguale al numero di elettroni acquistati dall'elemento che si è ridotto, invece davanti all'elemento che si è ridotto si mette un coefficiente uguale al numero degli elettroni ceduti dall'elemento che si è ossidato. Se il numero di elettroni ceduti è lo stesso di quelli acquistati non c'è bisogno del coefficiente.

In questo caso dato che il rame ha perso 2 elettroni e l'argento ne ha acquistato 1, per bilanciare gli elettroni scambiati bisogna mettere il coefficiente 2 davanti al nitrato d'argento e all'Ag:

$$Cu + 2AgNO_3 \longrightarrow Cu(NO_3)_2 + 2Ag$$

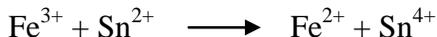
d) Bilanciare anche gli elementi che non hanno preso parte all'ossidoriduzione, quindi accertarsi che il numero di atomi di ciascun elemento sia lo stesso a sinistra e a destra dell'equazione. In questo caso abbiamo lo stesso numero di atomi sia a destra che a sinistra dell'equazione. Se l'equazione è espressa in forma ionica il numero totale delle cariche a sinistra deve essere uguale al numero totale delle cariche a destra.

18.4.2 Metodo delle semireazioni

Questo metodo rispetto a quello visto precedentemente è più semplice, consiste nello scrivere separatamente le due semireazioni, quella di ossidazione e di riduzione per evidenziare la perdita e l'acquisto di elettroni.
Tale metodo a differenza dell'altro prende in considerazione solo le specie ioniche che partecipano alla reazione.

Esempio
Bilanciare la reazione:

$$FeCl_3 + SnCl_2 \longrightarrow FeCl_2 + SnCl_4$$

Soluzione:
a) Individuare quali specie ioniche partecipano alla reazione ed eliminare le altre:

$$Fe^{3+} + Sn^{2+} \longrightarrow Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

b) Scrivere separatamente la semireazione di ossidazione e quella di riduzione:

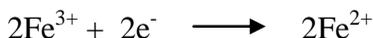
semireazione di ossidazione $\quad Sn^{2+} \longrightarrow Sn^{4+}$

semireazione di riduzione $\quad Fe^{3+} \longrightarrow Fe^{2+}$

c) Aggiungi gli elettroni ceduti nell'ossidazione e quelli acquistati nella riduzione, tenendo conto della variazione del numero di ossidazione:

semireazione di ossidazione $\quad Sn^{2+} \longrightarrow Sn^{4+} + 2e^-$

semireazione di riduzione $Fe^{3+} + 1e^- \longrightarrow Fe^{2+}$

d) Per poter bilanciare gli elettroni ceduti nell'ossidazione e acquistati nella riduzione, si moltiplica per 2 la semireazione di riduzione, la semireazione di ossidazione risulta già bilanciata:

$$Fe^{3+} + 1e^- \longrightarrow Fe^{2+} \quad \times 2$$

quindi si avrà:

$$2Fe^{3+} + 2e^- \longrightarrow 2Fe^{2+}$$

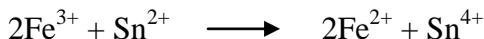
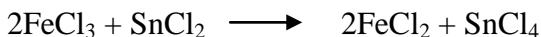
e) Si sommano membro a membro le due semireazioni:

$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} + 2e^- \longrightarrow 2Fe^{2+} + Sn^{4+} + 2e^-$$

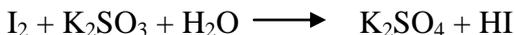
semplificando gli elettroni presenti nei due membri in ugual numero si ha:

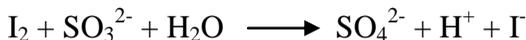
$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \longrightarrow 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

f) Dopo aver bilanciato l'equazione, controllare che il numero di atomi di ciascun elemento a sinistra sia uguale al numero totale di atomi dello stesso elemento presente a destra.
Infine scrivere l' equazione bilanciata in forma molecolare:

$$2FeCl_3 + SnCl_2 \longrightarrow 2FeCl_2 + SnCl_4$$

Spesso nelle equazioni da bilanciare viene specificato l'ambiente in cui avviene la reazione, in tal caso al momento di bilanciare separatamente le due semireazioni si aggiungeranno H^+ e H_2O se la reazione avviene in ambiente acido, oppure OH^- e H_2O se la reazione avviene in ambiente basico.

<u>Esempio</u>
Bilanciare la reazione che avviene in **ambiente acido**:

$$I_2 + K_2SO_3 + H_2O \longrightarrow K_2SO_4 + HI$$

Soluzione

a) Eliminare le specie che non prendono parte alla reazione e scrivere l'equazione ionica netta:

$$I_2 + SO_3^{2-} + H_2O \longrightarrow SO_4^{2-} + H^+ + I^-$$

b) Scrivere separatamente la semireazione di ossidazione e quella di riduzione e aggiungere gli elettroni ceduti nell'ossidazione e quelli acquistati nella riduzione:

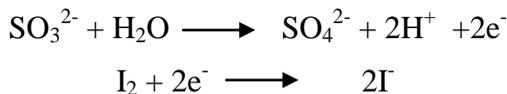
semireazione di ossidazione $SO_3^{2-} + H_2O \longrightarrow SO_4^{2-} + H^+ +2e^-$

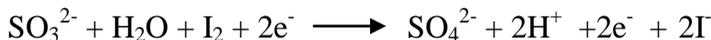
semireazione di riduzione $I_2 + 2e^- \longrightarrow I^-$

In ambiente acido se una specie reagente ha bisogno di ioni ossigeno si ricorre all'acqua

c) Bilanciare le due semireazioni in tutti gli elementi presenti e nelle cariche:

$$SO_3^{2-} + H_2O \longrightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ +2e^-$$

$$I_2 + 2e^- \longrightarrow 2I^-$$

d) In queste semireazioni si ha lo stesso numero di elettroni, quindi non si moltiplica per nessun numero.

e) Sommando le due semireazioni si ottiene:

$$SO_3^{2-} + H_2O + I_2 + 2e^- \longrightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ +2e^- + 2I^-$$

semplificando gli elettroni presenti nei due membri in ugual numero si ha:

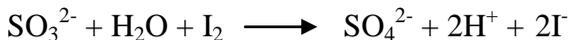
$$SO_3^{2-} + H_2O + I_2 \longrightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ + 2I^-$$

f) Dopo aver bilanciato l'equazione, controllare che il numero di atomi di ciascun elemento a sinistra sia uguale al numero totale di atomi dello stesso elemento presente a destra.

Infine scrivere l' equazione bilanciata in forma molecolare:

$$K_2SO_3 + H_2O + I_2 \longrightarrow K_2SO_4 + 2HI$$

Esempio

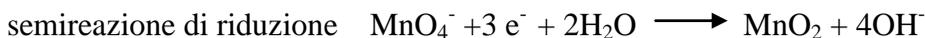
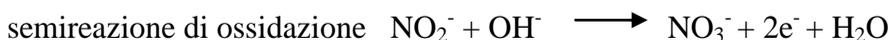
Bilanciare la reazione che avviene in **ambiente basico**:

$$MnO_4^- + NO_2^- + OH^- \longrightarrow NO_3^- + MnO_2 + H_2O$$

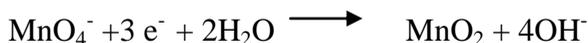
Soluzione

a) In questo caso già conosciamo l'equazione ionica netta.

b) Scrivere separatamente la semireazione di ossidazione e quella di riduzione e aggiungere gli elettroni ceduti nell'ossidazione e quelli acquistati nella riduzione:

semireazione di ossidazione $NO_2^- + OH^- \longrightarrow NO_3^- + 2e^- + H_2O$

semireazione di riduzione $MnO_4^- + 3\,e^- + 2H_2O \longrightarrow MnO_2 + 4OH^-$

In ambiente basico si ricorre allo ione OH^- per donare ioni ossigeno.

c) Bilanciare le due semireazioni in tutti gli elementi presenti e nelle cariche:

$$NO_2^- + 2OH^- \longrightarrow NO_3^- + 2e^- + H_2O$$

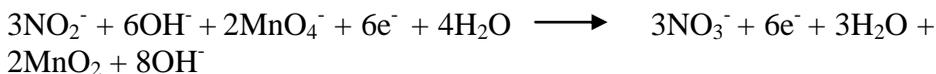
$$MnO_4^- + 3\,e^- + 2H_2O \longrightarrow MnO_2 + 4OH^-$$

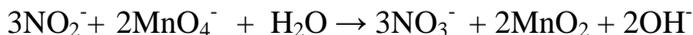
d) Per poter bilanciare gli elettroni ceduti nell'ossidazione e acquistati nella riduzione, si moltiplica per 3 la prima semireazione e per 2 la seconda e si ha:

$$3NO_2^- + 6OH^- \longrightarrow 3NO_3^- + 6e^- + 3H_2O$$

$$2MnO_4^- + 6e^- + 4H_2O \longrightarrow 2MnO_2 + 8OH^-$$

e) Si sommano membro a membro le due semireazioni:

$$3NO_2^- + 6OH^- + 2MnO_4^- + 6e^- + 4H_2O \longrightarrow 3NO_3^- + 6e^- + 3H_2O + 2MnO_2 + 8OH^-$$

Semplificando ciò che è presente ad entrambi i membri si ha:

$$3NO_2^- + 2MnO_4^- + H_2O \rightarrow 3NO_3^- + 2MnO_2 + 2OH^-$$

Alcune reazioni presentano un elemento che contemporaneamente subisce un processo di ossidazione e di riduzione, una reazione di questo genere è definita **reazione di dismutazione** o di **disproporzione**.

Esempio

Consideriamo ad esempio la reazione da bilanciare:

$$Cl_2 + NaOH \longrightarrow NaClO_3 + NaCl + H_2O$$

Soluzione

Si procede in base allo schema visto in precedenza:

a) Individuare le specie ioniche che partecipano alla reazione eliminando le altre:

$$\overset{0}{Cl_2} + OH^- \longrightarrow \overset{+5}{Cl}O_3^- + \overset{-1}{Cl^-} + H_2O$$

b) Scrivere la semireazione di ossidazione e quella di riduzione e aggiungere gli elettroni ceduti nell'ossidazione e quelli acquistati nella riduzione, in questo caso esse partono da un unico reagente, il cloro, che funge sia da ossidante che da riducente.

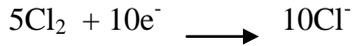
semireazione di ossidazione $Cl_2 \longrightarrow 2ClO_3^- + 10e^-$

semireazione di riduzione $Cl_2 + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-$

c) Bilanciare le due semireazioni in tutti gli elementi presenti e nelle cariche:

$$Cl_2 + 12OH^- \longrightarrow 2ClO_3^- + 6H_2O + 10e^-$$

$$Cl_2 + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-$$

d) Per poter bilanciare gli elettroni ceduti nell'ossidazione e acquistati nella riduzione, si moltiplica per 5 la semireazione di riduzione.

$$Cl_2 + 2e^- \longrightarrow 2Cl^- \qquad \times 5$$

Quindi si avrà:

$$5Cl_2 + 10e^- \longrightarrow 10Cl^-$$

e) Si sommano membro a membro le due semireazioni

$$6Cl_2 + 12OH^- + 10e^- \longrightarrow 2ClO_3^- + 6H_2O + 10e^- + 10Cl^-$$

semplificando gli elettroni presenti nei due membri in ugual numero si ha:

$$6Cl_2 + 12OH^- \longrightarrow 2ClO_3^- + 6H_2O + 10Cl^-$$

f) Dopo aver bilanciato l'equazione, controllare che il numero di atomi di ciascun elemento a sinistra sia uguale al numero totale di atomi dello stesso elemento presente a destra.
Infine scrivere l' equazione bilanciata in forma molecolare:

$$6Cl_2 + 12NaOH \longrightarrow 2NaClO_3 + 10NaCl + 6H_2O$$

Da cui

$$3Cl_2 + 6NaOH \longrightarrow NaClO_3 + 5NaCl + 3H_2O$$

Approfondimenti

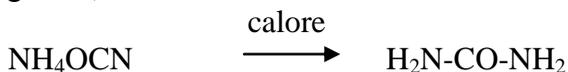
Cessione e acquisto di elettroni, reazioni redox, animazione PowerPoint
http://digilander.libero.it/furlanma/fumarino/chimica/redox.ppt
Le reazioni di ossidoriduzione e il loro bilanciamento, video
http://www.oilproject.org/lezione/reazioni-di-ossido-riduzione-e-loro-bilanciamento-5776.html

Test di fine capitolo

19 Avvio alla chimica organica

19.1 La chimica organica

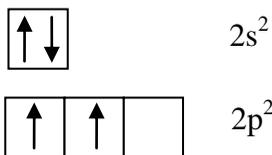
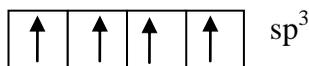
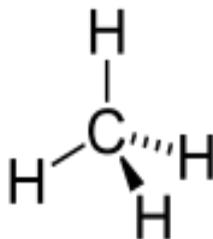
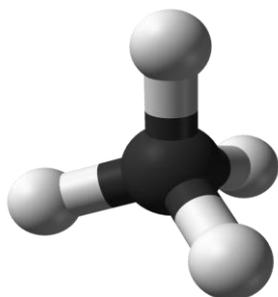
La chimica organica studia i composti del carbonio. All'inizio del XIX secolo J. J. Berzelius definì **sostanze organiche** tutte quelle sostanze provenienti da organismi animali e vegetali, all'epoca si pensava che tutte le sostanze organiche derivassero solo dal mondo vivente e dunque non potessero essere sintetizzate in laboratorio a partire da sostanze inorganiche. Ma nel 1928 F. Wohler, chimico tedesco, sintetizzò in laboratorio l'urea, sostanza organica, presente nell'urina, riscaldando un composto inorganico, il cianato d'ammonio:

$$NH_4OCN \xrightarrow{\text{calore}} H_2N\text{-}CO\text{-}NH_2$$

Nello stesso periodo furono analizzati diversi composti organici e il carbonio era sempre presente. Si concluse quindi che la caratteristica principale dei composti organici è data dalla presenza del **carbonio**, per tale motivo la chimica organica è definita la chimica del carbonio.
Oltre al carbonio, che è il principale costituente, i composti organici sono costituiti anche da idrogeno, ossigeno, azoto, zolfo, fosforo e alogeni.

19.2 I legami del carbonio nei suoi composti

Il carbonio può formare nei composti organici legami singoli, doppi o tripli:

- 4 legami covalenti singoli;
- 1 legame covalente doppio e 2 legami singoli;
- 1 legame covalente triplo e 1 legame singolo.

Questa varietà di comportamento è spiegabile mediante la teoria della ibridazione degli orbitali.
Il carbonio ha numero atomico 6 e ha quattro elettroni nel livello energetico più esterno disposti $2s^2 2p^2$,

dato che possiede orbitali vuoti o semioccupati, nella configurazione elettronica esterna ha tre possibili ibridizzazioni (formazione di orbitali ibridi derivanti dal mescolamento di orbitali atomici di diverso tipo, che presentano caratteristiche intermedie a quelli di origine): sp^3, sp^2, sp.
Ibridizzazione sp^3

Il mescolamento di tre orbitali p e un orbitale s formano quattro orbitali ibridi sp^3 identici, diretti verso i vertici di un tetraedro regolare con angoli di 109,5°.
Il carbonio ibridizzato sp^3 è denominato carbonio saturo. Esso può formare quattro legami σ con altri atomi, formando strutture di forma tetraedrica, tra cui la molecola di metano (CH_4) in cui il C forma quattro legami σ con altrettanti idrogeni.

Molecola di metano e formula tridimensionale

Anche nella molecola di etano (C_2H_6) ciascun atomo di carbonio è legato a quattro atomi come per il metano, l'unica differenza è che uno di questi atomi è un carbonio.

Molecola di etano e formula di struttura

Ibridizzazione sp^2

Dal mescolamento di due orbitali p ed un orbitale s si formano tre orbitali ibridi sp^2 identici, disposti sullo stesso piano a 120°, secondo una geometria trigonale.
Un carbonio ibridizzato sp^2 forma tre legami singoli σ, e due carboni vicini ibridizzati sp^2 formano un **doppio legame** dovuto ad un legame σ e un legame π, come avviene nella molecola dell'etene (C_2H_4). Un atomo di carbonio impegnato in un doppio legame viene definito carbonio insaturo.

Immagine e formula di struttura della molecola di etene

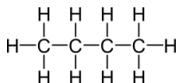
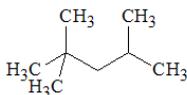
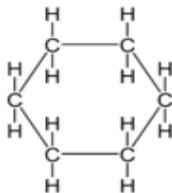
Ibridizzazione sp

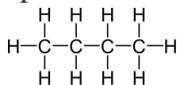
Il mescolamento di un orbitale p con un orbitale s porta alla formazione di due orbitali ibridi sp identici, diretti in versi opposti a 180° rispetto al nucleo, secondo una geometria lineare.
Il legame tra due carboni ibridizzati sp dà origine ad un **legame triplo**, costituito da un legame σ e due legami π, come avviene per la molecola di etino (C_2H_2).

Formula di struttura e immagine e della molecola di etino

Ibridizzazione	Orbitali ibridi numero	Orbitali atomici p	Numero e tipo di legame
sp	2	2	1 legame singolo (σ) 1 legame triplo (1σ+2 π)
sp^2	3	1	2 legami singoli 1 doppio (1σ + 1π)
sp^3	4	0	4 legami singoli (σ)

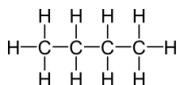
19.3 Catene carboniose e classificazione degli atomi di carbonio

Gli atomi di carbonio si legano tra loro formando delle catene che possono essere:

- lineari:
- ramificate:

- ad anello:

In un composto un atomo di carbonio può essere classificato in base agli atomi di carbonio a cui è legato in **carbonio primario**, **carbonio secondario**, **carbonio terziario** e **carbonio quaternario**.
Ad esempio, nel seguente composto

gli atomi di carbonio legati alle estremità sono primari, perché legati ad un solo atomo di C, mentre gli atomi di carbonio presenti nella catena sono secondari perché ciascuno di loro è legato ad altri 2 atomi di C.
Sono terziari e quaternari quegli atomi di carbonio legati rispettivamente a 3 e 4 atomi di carbonio.
Lo stesso vale per gli atomi di idrogeno legati agli atomi di carbonio suddetti, essi di conseguenza saranno primari, secondari o terziari, ma non potranno essere mai quaternari, dal momento che un atomo di carbonio quaternario non lega un atomo di idrogeno.

19.4 Le diverse tipologie di formule in chimica organica

In chimica organica vi sono diversi tipi di formule: la formula bruta o grezza, la formula di struttura, la formula razionale o contratta e la formula tridimensionale.

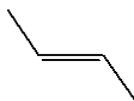
- La **formula bruta o grezza** dà informazioni riguardo al tipo e alla quantità di atomi presenti in una molecola.
  Ad esempio CH_4 è la formula bruta del metano.
- La **formula di struttura** dà informazioni sull'ordine e sulla posizione di ciascun atomo nella molecola.
  Ad esempio la formula di struttura del butano è la seguente:

- La **formula razionale o contratta** è quella più usata, dà informazioni come la formula di struttura ma non è ingombrante come quest'ultima. Essa viene rappresentata con dei trattini che indicano i legami tra gli atomi di carbonio, ad esempio la formula contratta dell'acido acetico è: CH_3-COOH.

La formula contratta può essere abbreviata se in una molecola un raggruppamento di atomi si ripete più volte, usando delle parentesi per raccogliere gli atomi.
Ad esempio la seguente molecola:

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH\text{=}CH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3$$

può essere scritta così:

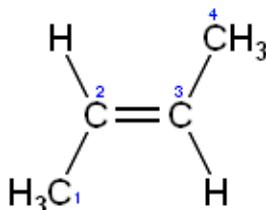
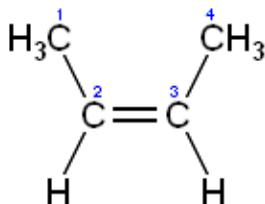
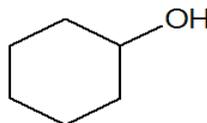
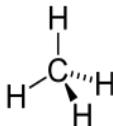
$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH\text{=}CH\text{-}(CH_2)_3\text{-}CH_3$$

Vi sono poi ulteriori formule abbreviate che usano dei piccoli segmenti per indicare i legami tra gli atomi di carbonio tralasciando quelli con gli atomi di idrogeno come possiamo vedere nell'esempio in basso.
I legami multipli sono rappresentati da segmenti paralleli. Gli atomi di idrogeno si deducono sottraendo alla valenza del carbonio (che è quattro) il numero dei segmenti che originano da ciascun punto che rappresenta gli atomi di carbonio.

cis-2-butene trans-2-butene cicloesanolo

OH

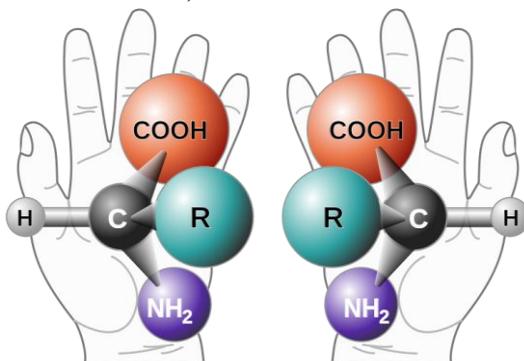
cis-2-Butene trans-2-Butene

H_3C CH_3 C=C H H

H CH_3 C=C H_3C H

Risulta molto importante in chimica organica conoscere la disposizione spaziale degli atomi nella molecola, per questo si usano le formule tridimensionali. Ad esempio la formula tridimensionale del metano è la seguente:

Dove i trattini semplici indicano i legami giacenti sul piano del foglio, invece il simbolo a forma di cuneo pieno indica l'atomo al di sopra del piano del foglio, e il simbolo tratteggiato indica che l'atomo è al di sotto del piano del foglio.

19.5 Isomeria

Due composti vengono definiti isomeri (dal greco isos: uguale e meros: parte) quando presentano stesso numero e stesso tipo di atomi ma legati diversamente tra loro.
La diversa struttura caratteristica degli isomeri gli conferisce diverse proprietà chimiche e fisiche.
Vi sono due tipi di isomeria: isomeria strutturale e isomeria spaziale (stereoisomeria).
Sono **isomeri strutturali** quei composti che hanno nella molecola gli stessi atomi ma in posizioni diverse, ad esempio l'alcol metilico CH_3-CH_2-OH e l'etere metilico CH_3-O-CH_3
Sono **stereoisomeri** quei composti i cui atomi presentano stessa sequenza ma diverso orientamento spaziale.
Esistono tre tipi di stereoisomeri: isomeri conformazionali, isomeri geometrici e isomeri ottici.
Gli **isomeri conformazionali** detti **conformeri** o anche **rotameri**, sono stereoisomeri i cui atomi possono ruotare intorno a legami singoli tra carbonio e carbonio, originando diverse conformazioni della molecola.
Gli **isomeri geometrici** sono **stereoisomeri configurazionali**, si possono interconvertire solo con rottura del doppio legame e riformazione di un legame singolo.
Gli isomeri geometrici vengono chiamati **cis** e **trans** in base alla posizione di due gruppi uguali rispetto al doppio legame, l'**isomero cis**

presenta due gruppi uguali dallo stesso lato del doppio legame, mentre in quello trans i due gruppi uguali si trovano ai lati opposti del doppio legame.
Gli **isomeri ottici** presentano le stesse proprietà fisiche e chimiche ma differiscono per una proprietà ottica, detta potere rotatorio che permette ai due composti di ruotare il piano della luce polarizzata, ciò è possibile in presenza nella molecola di un carbonio asimmetrico denominato **stereocentro** o centro stearogeno cioè legato a quattro diversi sostituenti, esso viene indicato col simbolo C* .
I quattro gruppi diversi del carbonio asimmetrico possono disporsi in due modi diversi formando due isomeri chirali, dal greco cheir mano, cioè non sovrapponibili, una mano è chirale perché guardando allo specchio la sinistra è la destra, ciò che non è chirale è detto achirale.

Modelli molecolari di due enantiomeri di un generico aminoacido

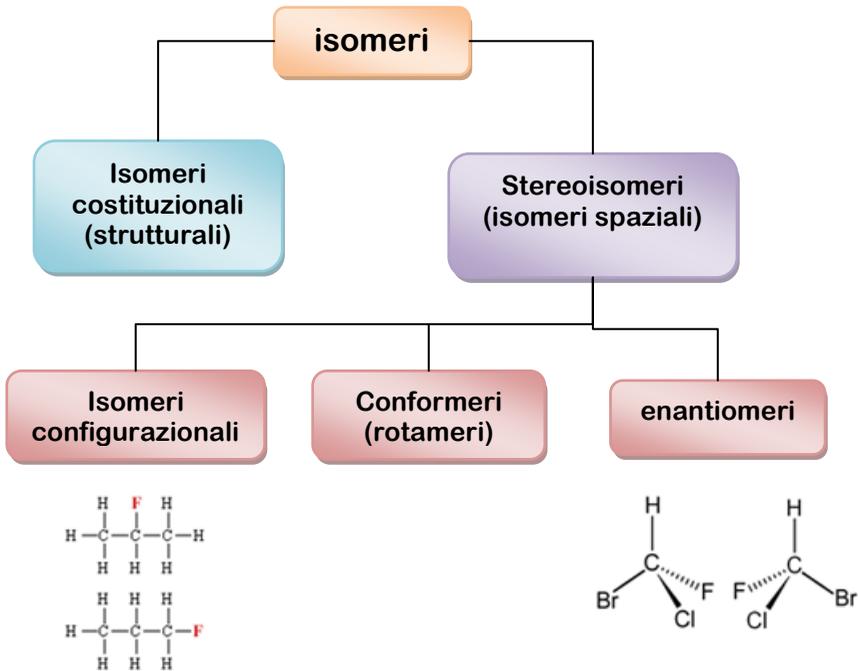
Due isomeri ottici sono denominati **enantiomeri**, a seconda del senso in cui fanno ruotare il piano della luce polarizzata vengono rappresentati col segno (+) se è ruotato a destra, **destrogiro** oppure (-) se ruota a sinistra, **levogiro**. La luce polarizzata è la luce che, dopo essere passata attraverso un filtro polarizzante, ne esce con onde che vibrano in un unico piano.
Si definisce **miscela racemica**, una miscela formata per il 50% dai due enantiomeri e non possiede il fenomeno dell'attività ottica.

isomeri

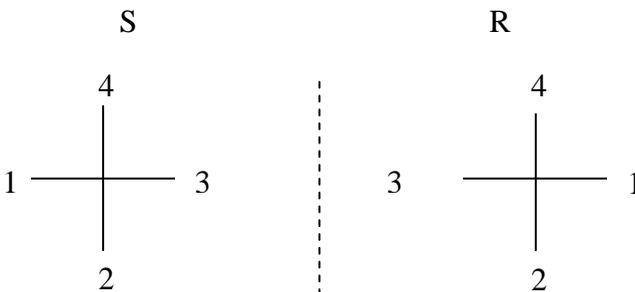
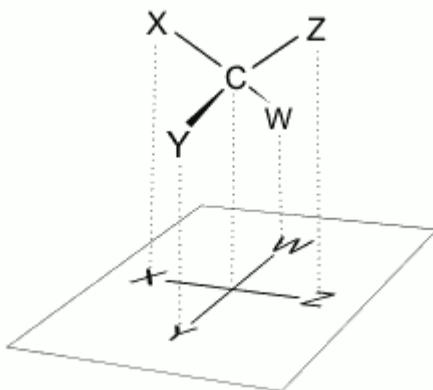
Isomeri costituzionali (strutturali)

Stereoisomeri (isomeri spaziali)

Isomeri configurazionali

Conformeri (rotameri)

enantiomeri

19.6 Configurazione assoluta e proiezioni di Fischer

I due enantiomeri possono essere rappresentati anche con le lettere R (da rectus) e S (da sinister).
Per definire di quale delle due forme si tratta si osserva il centro stearogeno dalla parte opposta a quella in cui si trova il gruppo a priorità minore, si ordinano gli altri gruppi con priorità crescente tenendo conto che, se per farlo si procede in senso orario la configurazione sarà R, se antiorario sarà S.

Queste formule scritte sopra con struttura a croce, sono denominate **formule di Fischer**, esse presentano al centro l'atomo di C* e alle estremità i quattro gruppi sostituenti che legano il C*. Per convenzione le linee orizzontali che escono dal piano del foglio, mentre quelle verticali sono quelle sotto il piano del foglio.
Se in un composto vi sono più C* si avranno più enantiomeri, prendono il nome di diastereoisomeri, il cui numero può dedursi dalla **formula di Vant'Hoff 2^n,** dove n è il numero dei carboni chirali.

Ottenimento della proiezione di Fischer come proiezione della molecola su un piano

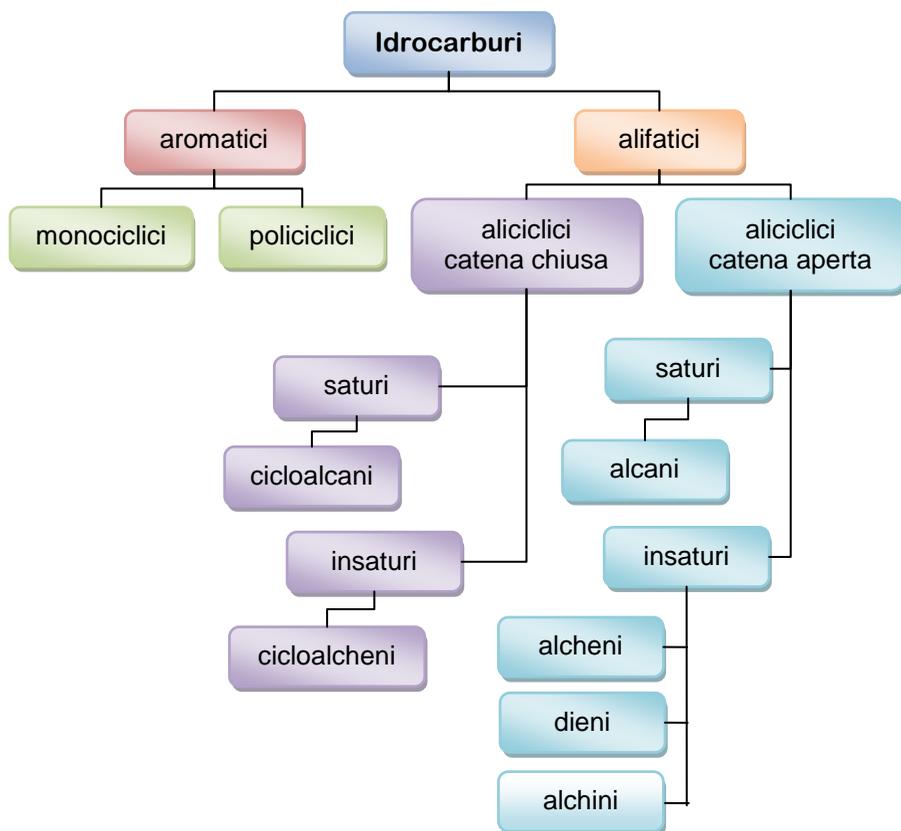
Approfondimenti
L'atomo di carbonio, video
https://www.youtube.com/watch?v=MTusegYffVs

Test di fine capitolo

20 Idrocarburi

20.1 Idrocarburi

Gli idrocarburi rappresentano la classe più semplice di composti organici. Essi sono formati da catene di atomi di carbonio a cui si legano atomi di idrogeno.
In base alla struttura si dividono in due grandi gruppi: **alifatici** e **aromatici**.
Gli **idrocarburi alifatici** presentano catene lineari o ramificate e cicliche. Gli **idrocarburi aromatici** sono caratterizzati dalla presenza di un anello benzenico nella molecola.

Schema sulle principali classi di idrocarburi

20.2 Alcani

Gli alcani denominati anche paraffine, sono idrocarburi saturi i cui atomi di carbonio possiedono ibridizzazione sp^3 di conseguenza sono uniti tra loro mediante legami singoli.
La formula generale degli alcani è la seguente: $\mathbf{C_nH_{2n+2}}$.
Per la denominazione di un alcano si usa il prefisso di etimologia greca per il numero di atomi di carbonio presenti nella molecola, seguito dal suffisso –ano.
Per denominare i primi quattro alcani si usano i nomi tradizionali per gli altri si usano i nomi attribuiti secondo il sistema IUPAC.

Nomi dei primi dieci alcani

Nome	Numero degli atomi di C	Formula bruta
metano	1	CH_4
etano	2	C_2H_6
propano	3	C_3H_8
butano	4	C_4H_{10}
pentano	5	C_5H_{12}
esano	6	C_6H_{14}
eptano	7	C_7H_{16}
ottano	8	C_8H_{18}
nonano	9	C_9H_{20}
decano	10	$C_{10}H_{22}$

Gli alcani costituiscono una **serie omologa**, cioè ogni termine è diverso da quello precedente e da quello successivo per una quantità di $-CH_2-$. I costituenti delle serie omologhe hanno grandi analogie chimiche e fisiche, molto utili per lo studio dei composti organici.

20.3 Radicale alchilico

Togliendo un atomo di idrogeno ad un idrocarburo esso diventa un radicale monovalente. Il radicale di un alcano è definito **radicale alchilico** o anche **alchile**. Il nome di un alchile deriva dall'alcano corrispondente a cui si cambia la desinenza -ano con -ile.

Nomi dei radicali alchilici più comuni

Nome	Formula
metile	$-CH_3$
etile	$-CH_2-CH_3$
n-propile	$-CH_2-CH_2-CH_3$
sec-propile o isopropile	$-CH-CH_3$ $\vert$ CH_3
n-butile	$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$
sec-butile	$CH_3-CH-CH_2-CH_3$ $\vert$
isobutile	$-CH_2-CH-CH_3$ $\vert$ CH_3
terz-butile	CH_3 $\vert$ CH_3-C- $\vert$ CH_3

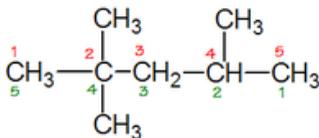
Per determinare il nome IUPAC di un alcano bisogna rispettare le seguenti indicazioni:

- gli alcani non ramificati prendono il nome dal numero di atomi di carbonio contenuti nella catena:

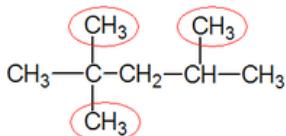
$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$$

5 atomi di carbonio: **pentano**

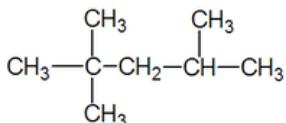
- per gli alcani a catena ramificata bisogna identificare la catena principale nella molecola, cioè quella costituita da più atomi di C in sequenza, anche se questa risulta piegata;
- cercare i radicali alchilici legati alla catena principale;
- numerare gli atomi di C dall'estremità che consente di attribuire a quelli legati ai radicali alchilici i numeri più bassi:

$$\overset{1}{\underset{5}{CH_3}}-\overset{2}{\underset{4}{C}}(CH_3)_2-\overset{3}{\underset{3}{CH_2}}-\overset{4}{\underset{2}{CH}}(CH_3)-\overset{5}{\underset{1}{CH_3}}$$

da sinistra a destra: 2,2,4 e non da destra a sinistra: 2,4,4.

- indicare il numero della posizione e il nome dei radicali alchilici, questi si indicano in ordine alfabetico, se uno stesso radicale alchilico è legato più volte alla catena se ne indica il numero con un prefisso (di, tri, tetra, ecc.), tali prefissi numerali non alterano l'ordine alfabetico:

CH_3 CH_3
$CH_3-C-CH_2-CH-CH_3$
CH_3

3 gruppi CH_3: tri-metil-

- alla fine porre il nome dell'alcano della catena principale;
- per separare numeri e parole si utilizzano dei trattini, le virgole vengono usate per separare numeri vicini, i nomi si scrivono in un'unica parola:

CH_3 CH_3
$CH_3-C-CH_2-CH-CH_3$
CH_3

2,2,4-trimetilpentano

20.4 Proprietà fisiche degli alcani

I primi quattro alcani (metano, etano, propano e butano) sono gassosi, dal quinto al sedicesimo sono liquidi, quelli successivi sono solidi. Poiché si tratta di molecole apolari in cui i legami C-C e CH sono covalenti puri, tutti sono insolubili in acqua ma solubili nei solventi organici.
Gli alcani possiedono dei bassi punti di fusione e di ebollizione che dipendono dalla lunghezza e dalle ramificazioni della catena carboniosa. Crescono all'aumentare della lunghezza della catena ma diminuiscono se aumentano le ramificazioni perché così la forma si avvicina a quella sferica. Infatti la sfera presenta una minore area superficiale di contatto con le altre molecole.
In particolare dal quinto alcano in poi i punti di fusione e di ebollizione aumentano di 20°-30°C per ogni atomo di carbonio in più.
Isomeri differenti dello stesso alcano presentano diverso punto di ebollizione, esso è più basso quanto più ramificate sono le catene.

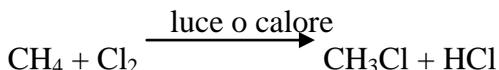
20.5 Proprietà chimiche degli alcani

Gli alcani sono poco reattivi, essi danno luogo a reazioni di combustione e alogenazione.
Combustione: gli alcani come gli altri idrocarburi bruciano in presenza di ossigeno formando anidride carbonica (CO_2) e acqua (H_2O).
La reazione di combustione può essere così schematizzata:

$$C_nH_{2n+2} + (3n+1)/2\ O_2 \longrightarrow nCO_2 + (n+1)\ H_2O\ + \text{calore}$$

Questa reazione essendo fortemente esotermica è usata per la produzione di energia.

Alogenazione: gli alcani come il metano (CH_4) possono reagire con gli alogeni come il cloro (Cl) sotto l'influenza del calore o della luce ultravioletta per formare alogenuri alchilici. Come vediamo nell'esempio in basso:

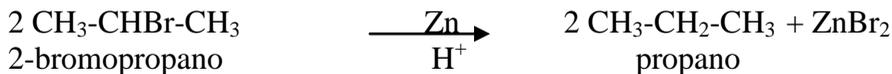
$$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{\text{luce o calore}} CH_3Cl + HCl$$

Questa reazione è detta **reazione di sostituzione radicalica**, avviene attraverso tre stadi (inizio, propagazione e termine) e generalmente non si ferma con la formazione di clorometano (CH_3Cl) ma continua formando una miscela contenente composti ulteriormente alogenati come il diclorometano (CH_2Cl_2), triclorometano o cloroformio ($CHCl_3$), e tetraclorometano o tetracloruro di carbonio (CCl_4).

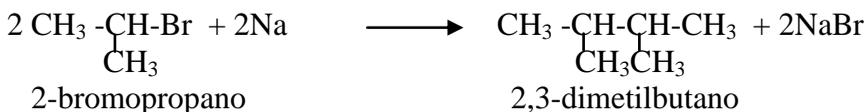
20.6 Preparazione degli alcani

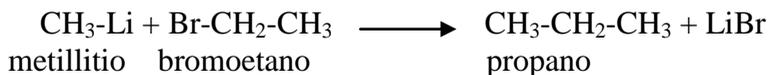
Allo scopo di ottenere in laboratorio un alcano si usano vari metodi, quelli che seguono sono sicuramente tra i più noti e l'idrogenazione il più importante:

- **Idrogenazione degli alcheni e alchini**, si tratta di una specifica reazione degli idrocarburi che trasforma un doppio o un triplo legame carbonio-carbonio in un legame semplice, tipico degli alcani.

- **Riduzione degli alogenuri alchilici**, gli alogenuri alchilici ottenuti per alogenazione degli alcani reagiscono con lo zinco metallico in ambiente acido:

$$\underset{\text{2-bromopropano}}{2\ CH_3\text{-}CHBr\text{-}CH_3} \xrightarrow[H^+]{Zn} \underset{\text{propano}}{2\ CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_3} + ZnBr_2$$

- **Sintesi di Wurtz**, la reazione tra due molecole di alogenuro alchilico con sodio metallico dà luogo ad un idrocarburo con un doppio numero di atomi di carbonio:

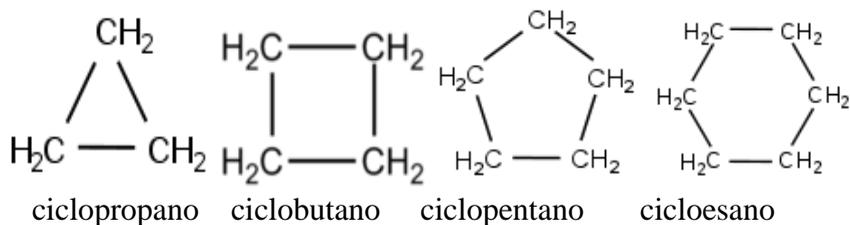
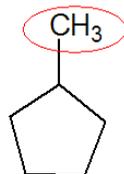
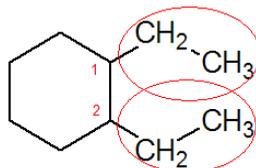
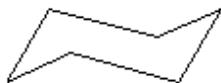
$$\underset{\text{2-bromopropano}}{2\ CH_3\text{-}\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}H\text{-}Br} + 2Na \longrightarrow \underset{\text{2,3-dimetilbutano}}{CH_3\text{-}\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}H\text{-}\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}H\text{-}CH_3} + 2NaBr$$

Sintesi di Corey-House, dato che la sintesi di Wurtz produce solo idrocarburi con un numero pari di carboni, questa sintesi forma idrocarburi attraverso la reazione tra derivati degli alcani (ottenuti sostituendo un atomo di idrogeno con uno di litio) con alogenuri alchilici:

$$\underset{\text{metillitio}}{CH_3\text{-}Li} + \underset{\text{bromoetano}}{Br\text{-}CH_2\text{-}CH_3} \longrightarrow \underset{\text{propano}}{CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_3} + LiBr$$

20.7 I cicloalcani

I cicloalcani sono idrocarburi saturi a struttura ciclica cioè presentano la catena carboniosa chiusa ad anello, la cui formula generale è $\mathbf{C_nH_{2n}}$ e quindi presentano due atomi di idrogeno in meno rispetto agli alcani a catena aperta poiché si sono uniti i due atomi di carbonio delle estremità.

I loro nomi si ottengono usando il prefisso **ciclo-** seguito dal nome del corrispondente alcano a catena aperta.

Per la rappresentazione dei cicloalcani vengono utilizzati dei poligoni regolari planari, ma quelli con più di tre atomi di carbonio hanno strutture non planari per minimizzare la repulsione tra gli atomi di idrogeno.

ciclopropano ciclobutano ciclopentano cicloesano

I **cicloalcani sostituiti** sono cicloalcani che portano legati alla molecola uno o più gruppi alchilici.

***metil**ciclopentano* ***1,2-dietil**cicloesano*

Le molecole di cicloesano presentano particolari conformazioni: una a sedia, una a barca e una a treccia o "twist".
La struttura più frequente è quella a **sedia**, essa è la più stabile per il minor ingombro elettronico. Gli atomi di idrogeno della struttura a sedia in base alla posizione che assumono rispetto al piano mediano della molecola possono essere distinti in due gruppi: **assiali** e **equatoriali**.
Gli atomi perpendicolari al piano mediano della molecola sono quelli assiali, tre di questi si trovano sopra e tre sotto il piano mentre quelli equatoriali, sei, sono su tale piano.
La conformazione a barca è meno stabile in quanto i legami C-H sono più ravvicinati e ciò comporta una tensione torsionale.

a sedia a twist a barca

Approfondimenti

Alcani ibridazione sp^3, video
https://www.youtube.com/watch?v=BmnwhXPKKSs
Idrocarburi alcani, video
https://www.youtube.com/watch?v=4ADC3ieG9f0
Idrocarburi, video
http://www.youtube.com/watch?v=LoxS3CAX1Sc

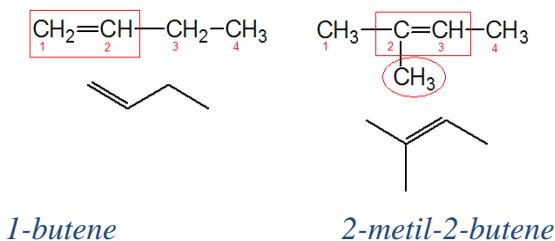
Test di fine capitolo

21 Idrocarburi insaturi

21.1 Alcheni

Gli alcheni sono idrocarburi insaturi in quanto presentano nella molecola un doppio legame tra due atomi di carbonio, quindi contengono due atomi di carbonio con ibridizzazione sp^2, si definiscono anche **olefine**.
La formula generale degli alcheni è: $\mathbf{C_nH_{2n}}$.
Le regole IUPAC per denominare gli alcheni sono simili a quelle degli alcani, i loro nomi derivano da quelli degli alcani corrispondenti ma si sostituisce il suffisso **–ano** con **–ene**.
Nel nome va specificata la posizione del primo carbonio impegnato nel doppio legame, e quest’ultimo dovrebbe avere il valore più basso. Il numero della posizione del doppio legame va messo davanti al nome dell’alchene:

$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$ $\qquad$ $CH_3{-}C(CH_3){=}CH{-}CH_3$

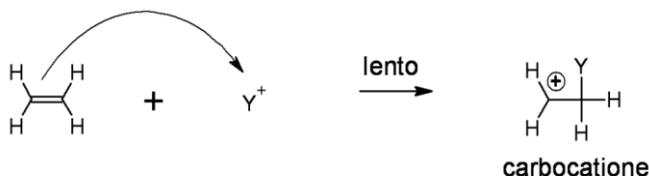
1-butene $\qquad$ *2-metil-2-butene*

Per attribuire il nome in relazione al numero di atomi di carbonio si deve contare la catena più lunga, ma questa deve contenere il doppio legame. La presenza di eventuali ramificazioni lungo la catena deve essere indicata prima di quella del doppio legame.

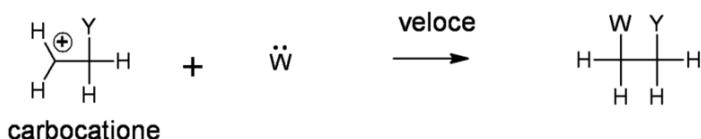
21.2 Proprietà chimiche e fisiche degli alcheni

Come per gli alcani anche i primi quattro alcheni sono gassosi, e tutti sono insolubili in acqua ma solubili nei solventi organici, come per gli alcani i punti di ebollizione aumentano all’aumentare del numero di atomi di carbonio.
Gli isomeri geometrici di uno stesso alchene hanno proprietà fisiche diverse, gli isomeri cis (oppure Z) hanno punti di ebollizione più alti

rispetto ai corrispondenti isomeri trans (oppure E) poiché hanno interazioni molecolari più intense.
Gli alcheni a differenza degli alcani sono più reattivi, essi danno luogo ad addizioni elettrofile.

L' **addizione elettrofila** è la reazione caratteristica degli alcheni, in cui il doppio legame rappresenta un centro ricco di elettroni e viene attratto da **elettrofili** cioè reattivi poveri di elettroni. Tale reazione si realizza in due stadi e porta alla formazione di un intermedio definito **carbocatione**, che è molto reattivo e nel secondo stadio della reazione si lega velocemente al nucleofilo completando la reazione:

$$C_2H_4 + YW \longrightarrow C_2H_4YW$$

1° STADIO:

2° STADIO:

Addizione elettrofila

Tale meccanismo è valido per addizioni di:

- alogeni;
- acqua in catalisi acida (idratazione);
- acidi (alogenidrici e solforico);

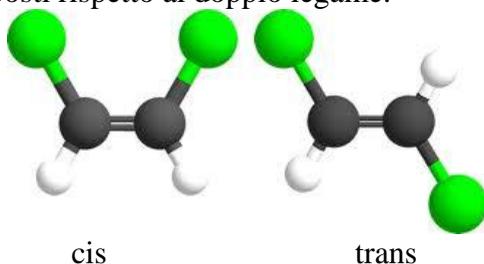
Il **carbocatione** presenta una carica elettrica positiva su un atomo di carbonio che lo rende molto reattivo, in grado di legarsi ad anioni o di sottrarre elettroni da altre molecole vicine.
Essi si classificano in **primari** ($R\text{-}CH_2^+$), **secondari** (R_2CH^+) e **terziari** (R_3C^+) a seconda che siano uno, due o tre i gruppi organici (R) legati

all’atomo di carbonio positivo, essi hanno diversa stabilità, più è sostituito il carbocatione più sarà stabile, ciò è dovuto al fatto che la carica positiva è distribuita su un volume maggiore cioè quanto più è delocalizzata. Quindi il carbocatione terziario sarà più stabile di quello secondario e quest’ultimo a sua volta sarà più stabile di quello primario.
Nel caso in cui l’addizione avviene ad esempio al propene che è un alchene asimmetrico e anche il reagente è asimmetrico, si applica la **regola di Markovnikov.** Un alchene e un reagente sono asimmetrici se divisi da un piano speculare presentano due metà diverse. La parte elettrofila del reagente si lega al carbonio del doppio legame che ha un maggior numero di atomi di idrogeno.
I prodotti di tale reazione sono detti regioisomeri.

Regola di Markovnikov nella reazione del propano

21.3 Isomeria geometrica degli alcheni (cis-trans)

Si verifica l’**isomeria geometrica cis-trans** negli alcheni quando ad ognuno degli atomi di carbonio del doppio legame sono legati diversi atomi o diversi gruppi atomici.
Il prefisso cis è attribuito ai composti i cui sostituenti uguali si trovano dallo stesso lato rispetto agli atomi di carbonio del doppio legame, mentre il prefisso trans si dà ai composti che presentano i sostituenti uguali su lati opposti rispetto al doppio legame.

cis trans

Quando però i sostituenti sono diversi e anche più di due si applicano le regole di priorità dei gruppi legati a ciascun atomo di C del doppio legame. Se i gruppi che hanno la priorità maggiore si trovano dalla stessa parte rispetto al doppio legame si usa il prefisso Z, se si trovano su parti opposte il prefisso sarà E.

21.4 Preparazione degli alcheni

Per ottenere uno specifico alchene in laboratorio si può procedere alla sua sintesi attraverso le **reazioni di eliminazione**, come:

- **deidrogenazione di alogenuri alchilici**: (il metodo migliore per preparare alcheni) avviene facendo reagire un alogenuro alchilico a caldo con una soluzione alcolica concentrata di una base forte, ad esempio KOH.
- **Disidratazione di alcoli**: a differenza della deidrogenazione di alogenuri alchilici avviene in ambiente acido.
- **Deidrogenazione degli alcani:** rompendo i legami C-H presenti negli alcali e quindi eliminando H_2.

21.5 Polieni

Sono idrocarburi insaturi che presentano nella molecola più di un doppio legame, il nome dipende dal numero di doppi legami in base ai quali prende il suffisso **-diene**, **-triene**, ecc.
I nomi si ottengono dal corrispondente alcano premettendo i numeri indicanti le posizioni dei doppi legami e utilizzando i suffissi suddetti.
I dieni presentano due doppi legami nella molecola, a seconda della posizione di questi ultimi si distinguono:

- **dieni cumulati** se i doppi legami sono adiacenti: $CH_2=C=CH_2$ (propadiene);
- **dieni coniugati** se i doppi legami vengono separati da un solo legame singolo: $CH_2=CH-CH=CH_2$ (1,3-butadiene);
- **dieni isolati** se i doppi vengono separati da più di un legame singolo: $CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2$ (1,4-pentadiene).

21.6 Alchini

Gli alchini sono idrocarburi che contengono nella molecola un triplo legame carbonio-carbonio.
Gli alchini contenenti un solo triplo legame hanno formula bruta generale: $\mathbf{C_nH_{2n-2}}$.
Per denominare gli alchini si usa il suffisso **–ino** invece del suffisso **–ano** del corrispondente alcano, si seguono poi le regole usate per la denominazione degli alcheni.

21.7 Proprietà chimiche e fisiche degli alchini

Gli alchini hanno proprietà come gli alcani e gli alcheni, sono insolubili in acqua ma solubili nei solventi organici, come per gli alcani e gli alchini i punti di ebollizione aumentano all'aumentare del numero di atomi di carbonio nella catena carboniosa.
Essi come gli alcheni danno luogo a reazioni di addizione, durante le quali si rompe uno o due legami del legame triplo e si formano legami doppi o singoli.
Ad esempio si verificano addizioni di alogeni e acidi alogenidrici.

Approfondimenti

Alcheni, Isomeria Cis-Trans, video
http://www.youtube.com/watch?v=g-36CqfFHWA
Benzene, preparazione dei suoi derivati, video
http://www.youtube.com/watch?v=Xa9vILqxsvU
Isomeria Cis-Trans, video
https://www.youtube.com/watch?v=g-36CqfFHWA
Reazioni di Addizione Elettrofila, video
http://www.youtube.com/watch?v=eoC23-SSnaY
Regola di Markovnikov
http://www.youtube.com/watch?v=6-l5pDFD5fs
Costruzione di una mappa concettuale sugli alchini, video
http://www.youtube.com/watch?v=Eh37vKwKmHQ
Alchini, nomenclatura
http://www.youtube.com/watch?v=khrvZUwKzn8

Test di fine capitolo

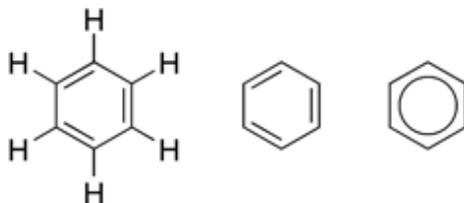
22 Idrocarburi aromatici

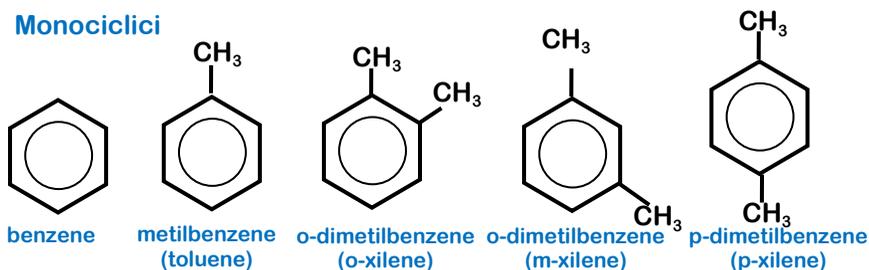
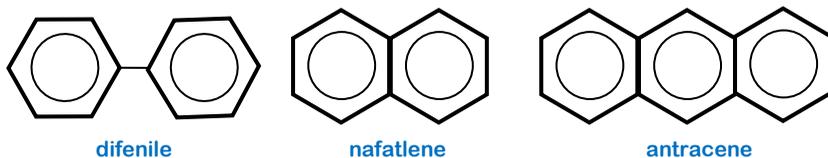
22.1 Il benzene

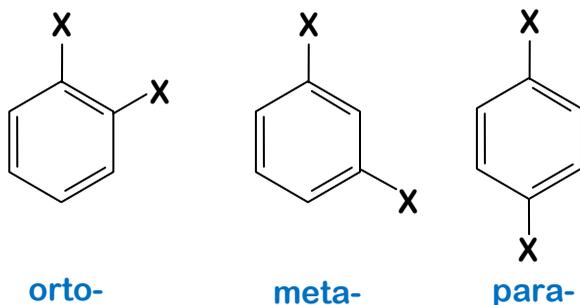
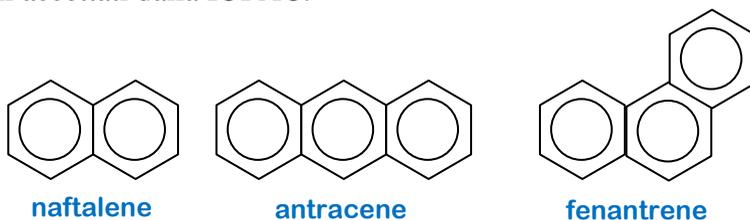
Nel XIX secolo ad un gran numero di composti fu dato il nome di idrocarburi **aromatici** per il forte odore che avevano, tra essi il più semplice è il **benzene**, dalla cui formula bruta, C_6H_6, è evidente la forte insaturazione.
Attualmente il termine aromatico viene attribuito a quei composti che presentano queste caratteristiche:

- gli atomi che lo costituiscono carboni o anche diversi da questo, devono essere disposti ad anello o più anelli uniti per un lato;
- devono avere struttura planare;
- devono rispettare la regola di Hückel, cioè devono presentare al di sopra e al di sotto del piano della molecola due nuvole di elettroni π delocalizzati. Il numero di elettroni π presenti deve essere pari a 4n+2, dove n = 1,2, 3 … quindi sono aromatici tutti i composti ciclici che hanno 6, 10, 14 … elettroni π;
- Non sempre il numero di elettroni π corrisponde al numero di atomi dell'anello, possono esservi cicli aromatici di 5 o 7 purché gli elettroni π siano 6.

Friedrich A. Kekulé propose una formula ciclica a sei atomi di carbonio per il benzene, con tre legami singoli e tre legami doppi alternati, che potevano scambiarsi ad una velocità molto alta da non permettere reazioni di addizione.
Oggi sappiamo che il benzene è una molecola planare, essa viene rappresentata con un esagono regolare ai vertici del quale vi sono gli atomi di carbonio che presentano ibridizzazione sp^2. Ogni atomo di carbonio utilizza due orbitali sp^2 per legare altri due atomi di carbonio, il terzo orbitale sp^2 si sovrappone all'orbitale s di un idrogeno per formare il legame C-H. Inoltre ogni carbonio ha un orbitale p parallelo, i sei orbitali p si sovrappongono lateralmente originando in questo modo una nuvola elettronica a forma di ciambella, all'interno della quale ogni elettrone π è delocalizzato tra i sei carboni. Quindi tra i carboni del benzene non vi sono legami doppi e singoli alternati ma i legami che hanno tutti la stessa lunghezza, intermedia tra un legame

doppio ed un legame singolo (1,39 Å). Tale caratteristica conferisce al benzene una stabilità inconsueta.
Il benzene viene rappresentato da un esagono contenente una linea tratteggiata o un cerchio simboleggianti gli elettroni π delocalizzati. Spesso viene usata anche la formula di Kekulé cioè con tre doppi legami.

22.2 Nomenclatura degli idrocarburi aromatici

La nomenclatura degli idrocarburi aromatici detti anche **areni**, si basa su nomi comuni. Per i benzeni **monosostituiti** dato che tutte le posizioni sono equivalenti viene indicato il nome del gruppo sostituente seguito da –**benzene**.

Per distinguere i vari isomeri dei benzeni **polisostituiti** bisogna indicare la posizione dei gruppi, utilizzando numeri più bassi possibili, per i benzeni bisostituiti si deve specificare la posizione dei gruppi leganti

l'anello con i prefissi **orto-** (**o**) se i due sostituenti si trovano nelle posizioni 1-2, **meta-** (**m**) se sono nelle posizioni 1-3, **para-** (**p**) se occupano le posizioni 1-4. Per quelli che hanno più di due sostituenti si utilizza la numerazione.

Tra i composti aromatici vi sono anelli con un lato in comune condensati detti idrocarburi aromatici **policiclici**, presentano nomi comuni accettati dalla IUPAC.

I radicali aromatici vengono indicati con **Ar-** (**arile**) corrispondente a $-C_6H_5$.

22.3 Proprietà chimiche e fisiche dei composti aromatici

Le proprietà fisiche sono analoghe a quelle degli altri idrocarburi, insolubili in acqua e solubili nei solventi organici.
I punti di ebollizione aumentano all'aumentare del peso molecolare, il benzene bolle a 180°C, gli altri idrocarburi hanno punti di ebollizione superiori ai 100°C.

La reattività degli alcheni

Come già sappiamo il benzene possiede un'inconsueta stabilità, esso tuttavia è un centro di elettroni, una base di Lewis, quindi subisce l'attacco di elettrofili. Esso dà luogo a reazioni di **sostituzione elettrofila**. Queste reazioni ricoprono un importante ruolo per la sintesi dei composti aromatici, mediante l'introduzione di sostituenti che a loro volta possono essere trasformati o convertiti in altri gruppi.

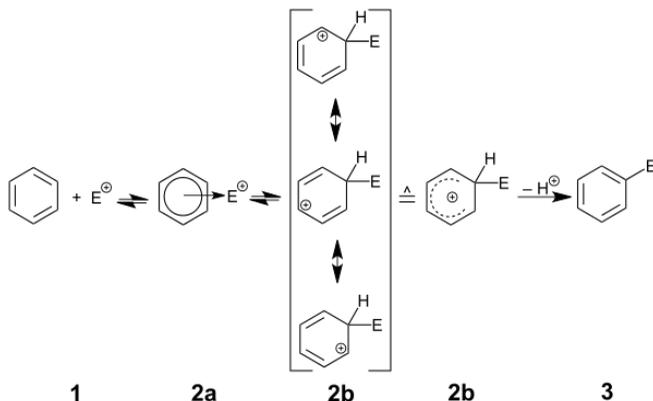
Le reazioni di sostituzione elettrofila si dividono in:

- alogenazione (clorurazione, bromurazione, ecc.)
- nitrazione;
- solfonazione;
- alchilazione;
- acilazione.

reazione	reagenti e catalizzatori	specie elettrofila Y^+	prodotto di reazione col benzene
solfonazione	$H_2SO_4 + SO_3$	HSO_3^+	acido benzensolfonico $Ph\text{-}SO_3H$
nitrazione	$HNO_3 + H_2SO_4$	NO_2^+	nitrobenzene $Ph\text{-}NO_2$
alogenazione	$Cl_2 + FeCl_3$	Cl^+	clorobenzene Ph-Cl
alchilazione di Friedel-Crafts	R-Cl + $AlCl_3$	R^+	alchilbenzene Ph-R
acilazione di Friedel-Crafts	R-CO-Cl + $AlCl_3$	$R\text{-}CO^+$	fenil-alchil-chetone Ph-CO-R

Tale reazione avviene mediante la sostituzione di uno o più idrogeni con altri atomi o gruppi, procedendo in due stadi: un primo stadio lento nel quale una coppia elettronica π dell'anello di benzene, attacca un elettrofilo formando con questo un legame σ. L'anello di benzene prende a questo punto una carica positiva quindi si forma un carbocatione, precisamente il **carbocatione arenio**, che grazie alla risonanza si stabilizza su più posizioni.

Nel secondo stadio veloce il carbocatione arenio, eliminando un protone (H^+) e utilizzando gli elettroni che lo legavano a questo neutralizza la propria carica positiva ripristinando così l'aromaticità.

1 2a 2b 2b 3

Meccanismo di reazione della sostituzione elettrofila aromatica (E+ è un generico elettrofilo)

Quando la reazione avviene su un benzene che già presenta un sostituente, questo è capace di favorire o sfavorire la sostituzione e influenza anche la posizione che assumerà il nuovo sostituente. I sostituenti che favoriscono le reazioni si definiscono **attivanti**, essi cedono elettroni all'anello aromatico e favoriscono l'ingresso di un sostituente nelle posizioni **orto- e para-**, mentre sono **disattivanti** quei sostituenti che attraggono elettroni e favoriscono l'ingresso di un sostituente nelle posizioni **meta-**.
Inoltre vi sono sostituenti **orto-para orientanti** che orientano la sostituzione in posizione orto e para, generalmente essi corrispondono ai sostituenti attivanti. I sostituenti **meta orientanti** orientano in posizione meta, a questi generalmente corrispondono i sostituenti disattivanti.
Gli alogeni rappresentano una categoria a parte in quanto per l'elevata elettronegatività risultano disattivanti ma per i doppietti non condivisi sono orto-para orientanti.

Approfondimenti

Esperienza sugli idrocarburi aromatici

http://www.itchiavari.org/chimica/lab/areni.html

23 Le diverse classi di composti organici

23.1 I gruppi funzionali

I gruppi funzionali sono atomi o gruppi di atomi che determinano le proprietà dei composti organici a cui sono legati, facendo assumere specifici comportamenti chimici. Tutti quei composti che presentano nella loro molecola lo stesso gruppo funzionale costituiscono una **classe**.

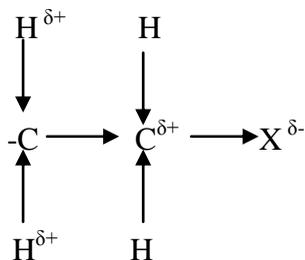
Gruppi funzionali delle principali classi di composti organici

Classe	**Gruppo funzionale**
alogenuri	-X (X= F, Cl, Br, I)
alcoli	-OH
tioli	-SH
eteri	-O-
aldeidi	H-C=O
chetoni	-C=O
acidi carbossilici	HO-C=O
esteri	R – O – C=O
ammidi	H_2N-C=O

23.2 Alogenoderivati

I gruppi funzionali degli alogenoderivati sono costituiti dagli atomi degli alogeni, in base alla natura del radicale idrocarburico sono definiti anche **alogenuri alchilici** o **arilici**.
Per la nomenclatura si fa precedere il nome e la posizione dell'alogeno al nome dell'idrocarburo, è usata anche una nomenclatura tradizionale che considera tali composti dei sali organici e fa precedere al nome dell'alchile quello dell'alogeno con suffisso **–uro**, come negli esempi di seguito:
CH_3-CH_2Cl cloroetano o cloruro di etile
CH_3-CHBr-CH_3 2-bromopropano o bromuro di isopropile
CH_3Cl clorometano o cloruro di metile
In base all'atomo di carbonio a cui è legato l'alogeno si ha la distinzione in alogenoderivati primari, secondari e terziari.

23.3 Proprietà degli alogenoderivati

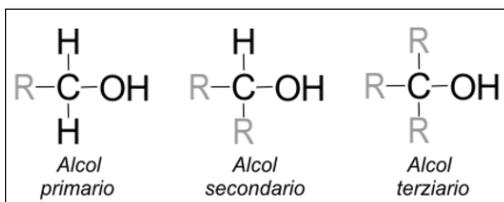
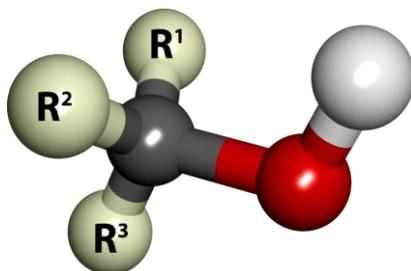
Negli alogenoderivati il gruppo funzionale è fortemente polarizzato, poiché vi è una gran differenza di elettronegatività tra carbonio e uno degli atomi di alogeni legati ad esso. Ne deriva che si tratta di composti molto reattivi. Il carbonio suddetto assume una parziale carica positiva e gli idrogeni dei vicini carboni possono essere rimossi come H^+.

Quindi il carbonio ha un eccesso di carica positiva è può subire un attacco nucleofilo, di conseguenza avvengono reazioni di sostituzione o di eliminazione.

Nelle reazioni di sostituzioni un nucleofilo attaccandosi al carbonio allontana l'alogeno, in base alla specie di nucleofilo l'alogenuro può diventare alcol, etere o altro.
Generalmente sostituzione ed eliminazione avvengono contemporaneamente, formando miscele di prodotti, gli alogenuri primari danno maggiormente reazioni di sostituzione mentre quelli terziari reazioni di eliminazione.

23.4 Alcoli

Gli alcoli sono composti che hanno per gruppo funzionale l'ossidrile -OH, la cui formula generale è R-OH, per struttura sono simili all'acqua, ma presentano un radicale al posto di uno degli idrogeni.
Riguardo alla nomenclatura nel sistema IUPAC il suffisso **–olo** indica la presenza dell'ossidrile, la numerazione indica a quale carbonio esso è legato.
La nomenclatura tradizionale premette il termine **alcol** al nome del gruppo alchilico. Per gli alcoli insaturi si usano due desinenze, una per doppio o triplo legame e una per l'ossidrile, in questi composti il suffisso –olo viene per secondo. Vediamo alcuni esempi di seguito:

- CH_3-OH metanolo o alcol metilico
- CH_3-CH_2-OH etanolo o alcol etilico
- CH_3-CH_2-CH_2-OH 1propanolo o alcol n-propilico
- CH_2=CH-CH_2-OH 2-propen-1-olo o alcol allilico

In base al carbonio a cui è legato l'ossidrile gli alcoli si classificano in: primari, secondari e terziari:

Molecola di alcol terziario

L'alcol metilico non rientra in questa classificazione ed è considerato primario.

23.5 Proprietà fisiche e chimiche degli alcoli

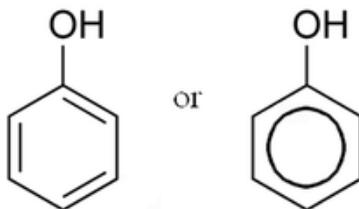
Gli alcoli formano legami a ponte di idrogeno con altre molecole, quindi occorrerà una maggiore energia per poter separare le molecole, di conseguenza presentano temperature di fusione ed ebollizione più alte rispetto ai corrispondenti idrocarburi.
Inoltre la formazione di legami a ponte di idrogeno influisce anche sulla solubilità, quelli con minor peso molecolare sono molto solubili in acqua e aumentando il peso e quindi la catena carboniosa, la solubilità diminuisce perché prevale la parte apolare della molecola.
Gli alcoli sono elettroliti debolissimi e in soluzione acquosa sono indissociati, tuttavia hanno anche carattere anfotero, infatti possono comportarsi da acidi cedendo un protone, possono dissociarsi secondo il seguente schema:

$$\underset{\text{alcol}}{\text{R-O-H}} \rightleftarrows \underset{\text{ione alcossido}}{\text{R-O}^- + \text{H}^+}$$

Gli alcoli sono acidi molto blandi, più deboli dell'acqua.
Inoltre avendo doppietti elettronici sull'ossigeno mostrano deboli proprietà basiche.
Le reazioni degli alcoli si dividono in due gruppi, quelle che scindono il legame ossigeno-idrogeno e quelle che scindono il legame carbonio-ossigeno.

Tra quelle che scindono il legame ossigeno-idrogeno ritroviamo quelle appena viste che riguardano il comportamento acido-base.
Tra le reazioni che scindono il legame carbonio-ossigeno si annoverano le reazioni di ossidazione
Gli alcoli possono essere ossidati a composti carbonilici con un doppio legame tra carbonio e ossigeno, la reazione avviene in maniera diversa per alcoli primari, secondari e terziari: un alcol primario si trasforma ad aldeide, un alcol secondario a chetone, gli alcol terziari non danno questo tipo di ossidazione perché non hanno atomi di H sul C legato ad OH.

23.6 Fenoli

I **fenoli** sono quei composti organici che presentano il gruppo ossidrilico (OH) legato ad un anello aromatico, tra cui il più semplice è il fenolo, gli altri sono dei suoi derivati il cui nome si ottiene premettendo al termine fenolo il nome e la posizione del gruppo sostituente.

Il fenolo

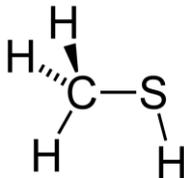
I fenoli presentano spiccate proprietà acide ed in passato per tali proprietà il fenolo era denominato acido fenico.
Si ossidano facilmente e possono dar luogo a reazioni di esterificazione ed eterificazione.

23.7 Tioli

I tioli sono composti solforati analoghi ad alcoli e fenoli, caratterizzati dalla presenza del gruppo solfidrile –SH, che è il gruppo funzionale dei tioli, la formula generale è R-SH, essi vengono denominati anche **mercaptani** poiché reagiscono con lo ione mercurio formando i sali di

mercurio detti mercapturi. Il gruppo solfidrile conferisce a tali composti carattere acido.
La nomenclatura IUPAC dei tioli è analoga a quella degli alcoli e degli eteri, cambiando i suffissi in **–tiolo**, vediamo alcuni esempi:

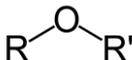
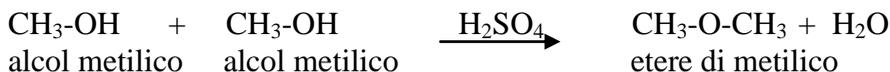
- CH_3-CH_2-SH etantiolo
- CH_3-CH_2-S- CH_3 metiletilsolfuro

I tioli hanno un odore sgradevole.

Il metantiolo è il più semplice dei mercaptani

23.8 Eteri

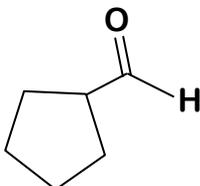
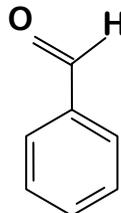
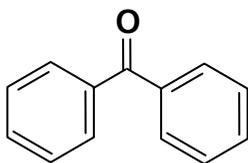
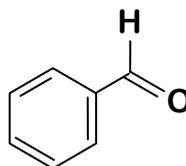
Gli eteri sono composti con due gruppi organici legati ad uno stesso atomo di ossigeno, la cui formula generale è: R-O-R’ in cui R ed R’ possono essere identici o diversi, alchilici o arilici, quindi il gruppo funzionale che li caratterizza è -O-.
Il nome a tali composti si ottiene assegnando prima il nome ai due gruppi alchilici o arilici legati all’atomo di ossigeno che vanno posti in ordine alfabetico e questi sono preceduti, o seguiti, dalla parola etere.
Vediamo gli esempi di seguito:
CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3 etere dietilico
CH_3-O-CH_3 etere dimetilico
Gli eteri possono essere preparati per disidratazione intermolecolare di alcoli in presenza di acido solforico (H_2SO_4).

$$CH_3\text{-}OH + CH_3\text{-}OH \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3\text{-}O\text{-}CH_3 + H_2O$$

alcol metilico alcol metilico etere di metilico

Formula di struttura generale di un etere

23.9 Aldeidi e chetoni

In aldeidi e chetoni è presente il gruppo funzionale che prende il nome di gruppo carbonilico -C=O e quindi ad essi si dà il nome di composti carbonilici. In questo gruppo l'atomo di carbonio è ibridato sp^2.
Nelle aldeidi al gruppo carbonilico è legato almeno un atomo di idrogeno, con formula generale che contratta è R-CHO.
Nei chetoni invece il gruppo carbonilico è legato a due residui idrocarburici, con formula generale che contratta è R-CO-R'.
Nel sistema IUPAC per la nomenclatura delle aldeidi si usa il suffisso –**ale**, i nomi tradizionali derivano dai corrispondenti idrocarburi, il gruppo aldeide ha priorità sul doppio legame, e sull'ossidrile. Per le aldeidi cicliche si usa il suffisso –**carbaldeide**, in basso sono riportati degli esempi:

- H-CHO metanale o aldeide formica
- CH_3-CHO etanale o aldeide acetica
- CH_3-CH=CH-CHO 2-butenale o aldeide crotonica

Nel sistema IUPAC per denominare i chetoni si usa il suffisso –**one**, la catena va numerata in modo tale da attribuire al carbonio del gruppo carbonilico il numero più basso possibile. Nella nomenclatura tradizionale si fa seguire al termine chetone il nome dei radicali presenti in ordine alfabetico. Di seguito vediamo gli esempi:
CH_3-CO-CH_3 propanone o dimetilchetone o acetone
CH_3- CH_2-CO-CH_3 2-butanone o metiletilchetone
Per aldeidi e chetoni aromatici si usano nomi specifici come vediamo negli esempi:

Benzofenone o difenilchetone Benzaldeide

Se nella molecola sono presenti altri gruppi funzionali con maggiore priorità, il gruppo è indicato col prefisso **cheto-** o con quello **osso-** a cui si fa precedere il numero o la lettera greca che ne indica la posizione nella catena.

23.10 Proprietà di aldeidi e chetoni

Aldeidi e chetoni sono composti polari che hanno punti di ebollizione, di fusione e densità intermedie tra gli alcoli e gli eteri. Ciò è dovuto al fatto che non possono formare tra loro legami a idrogeno, ma possono formarli con l'acqua in quanto il gruppo carbonilico possiede due doppietti elettronici non condivisi sull'ossigeno, ciò giustifica la discreta solubilità che hanno in acqua aldeidi e chetoni a basso peso molecolare, invece quelli ad alto peso molecolare sono solubili solo in solventi organici.
La reazione che caratterizza il gruppo carbonilico è l'**addizione nucleofila** al doppio legame, questa reazione avviene più facilmente col carbonile aldeidico per il minor ingombro sterico piuttosto che con quello chetonico.
Sia per le aldeide che per i chetoni si possono avere:

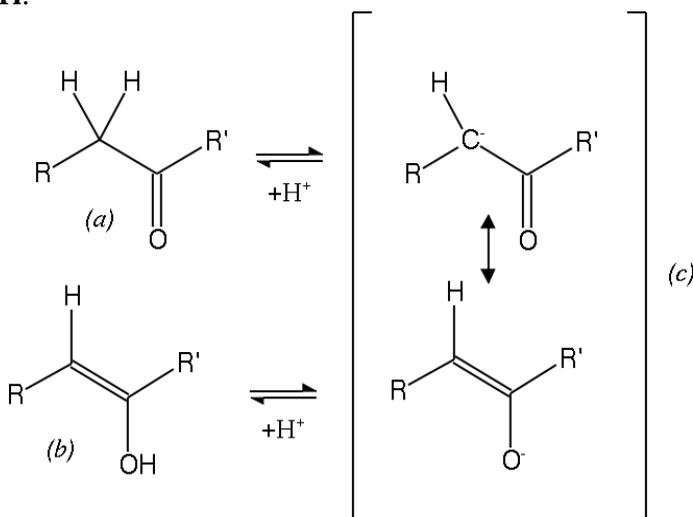
- addizione di H_2O, con la formazione di dioli geminali: i dioli o glicoli geminali sono molecole in cui i due gruppi OH sono legati allo stesso atomo di C, sono instabili perché facilmente perdono H_2O ritornando ad aldeidi o chetoni.
- Addizione di alcoli che portano alla formazione di emiacetali e acetali per le aldeidi ed emichetali e chetali per i chetoni. Se in una molecola sono presenti contemporaneamente un gruppo carbonilico e uno ossidrilico si possono formare emiacetali ciclici, fra questi

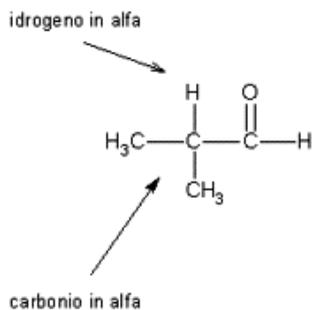
quelli a 5 e 6 atomi di C e con un O che occupa una posizione nel ciclo, risultano i più stabili.

- Addizione di NH_3 con formazione di immine; le immine sono composti caratterizzati dalla presenza del gruppo –C=N-.

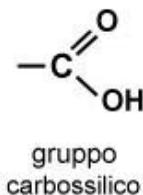
Sia le aldeidi che i chetoni possono essere ridotti ad alcoli primari, o secondari con idrogeno in presenza di catalizzatori.

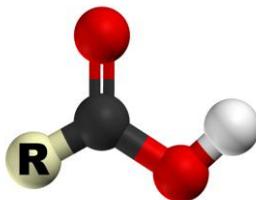
23.11 Tautomeria cheto-enolica

Si tratta di una forma di isomeria in cui l'equilibrio è tra un enolo (che è un alcol che porta il gruppo OH legato ad un atomo di carbonio insaturo) e un chetone o un aldeide poiché entrambi sono composti carbonilici.
Questa particolare isomeria è detta **tautomeria** e le due forme **tautomeri**.

Tautomeria cheto-enolica; (a) è il chetone o l'aldeide, (b) l'enolo corrispondente e (c) l'anione stabilizzato per risonanza.

Il carbonio adiacente al carbonio carbonilico è indicato carbonio α e l'idrogeno ad esso legato si indica idrogeno α.

La forma più stabile per aldeidi e chetoni più semplici è quella chetonica e, infatti, l'equilibrio è spostato verso questa. Vi sono però molecole che esistono solo nella forma enolica come i fenoli.

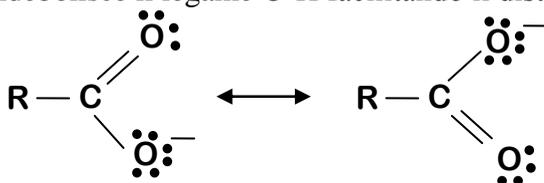
23.12 Acidi carbossilici

Questi acidi sono caratterizzati dalla presenza del **gruppo carbossilico**, il cui nome deriva dalla contrazione dei nomi del gruppo carbonile e ossidrile che lo compongono.

La formula generale degli acidi carbossilici è la seguente: R-COOH.
Riguardo alla nomenclatura di tali composti, nel sistema IUPAC, si premette il termine acido e si aggiunge il suffisso –oico, il nome deriva dalla catena più lunga di atomi di carbonio contenente il gruppo –COOH. Gli atomi di carbonio vengono numerati in modo tale da assegnare il numero 1 a quello appartenente al gruppo carbonilico, se nella molecola sono presenti altri gruppi si usano le lettere greche per indicarne la posizione a partire dal carbonio α che è quello che segue il carbonio carbonilico.
Gli acidi carbossilici vengono denominati anche **acidi grassi** poiché furono estratti per la prima volta da grassi naturali. In basso vi sono alcuni acidi carbossilici con il nome ufficiale e quello di uso corrente:

- H-COOH acido metanoico o acido formico
- CH_3-COOH acido etanoico o acido acetico
- CH_2=CH-COOH acido propenoico o acido acrilico

Modello molecolare di un acido carbossilico

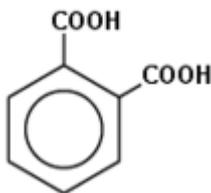
23.13 Proprietà degli acidi carbossilici

Gli acidi carbossilici sono composti polari capaci di formare legami a idrogeno intermolecolari e con altre molecole come acqua e alcoli.
Gli acidi carbossilici più semplici come i primi quattro della serie (acido formico, acido acetico, acido propionico e acido butirrico) sono solubili in acqua, la solubilità decresce all'aumentare della catena carboniosa, poiché prevale la porzione idrofoba dell'acido, infatti questi ultimi sono idrofobi e solubili in solventi organici.
Sono dei composti acidi per la presenza dell'ossidrile, la loro costante di dissociazione Ka è più alta rispetto ad alcoli e acqua tuttavia sono acidi deboli, possono essere neutralizzati da basi comuni dando origine ai sali solubili in acqua. I sali prendono il nome degli acidi cambiano il suffisso –oico in **–ato**.
Le proprietà di questi acidi dipendono fortemente dal gruppo carbossilico che quindi condiziona le loro reazioni.
Gli acidi si ionizzano facilmente (perdono H^+) e la carica negativa che ne deriva risulta dispersa tra i due atomi di ossigeno. Sempre dall'elevata elettronegatività dell'ossigeno carbonilico deriva l'effetto induttivo che indebolisce il legame O-H facilitando il distacco dell'H^+.

R — C ⟷ R — C

23.14 Acidi policarbossilici

Gli acidi carbossilici sono sostanze che presentano nella molecola più di un carbossile, tra questi vi sono gli **acidi bicarbossilici** che sono quelli più importanti, hanno formula generale: $COOH\text{-}(CH_2)n\text{-}COOH$ in cui n può assumere valore 0, 1, 2, 3, ecc.
Il nome di questi composti secondo il sistema IUPAC si ottiene usando il suffisso –dioico inoltre vi sono anche nomi comuni, vediamo alcuni esempi in basso:
HOOC-COOH acido etandioico o acido ossalico
$HOOC\text{-}CH_2\text{-}COOH$ acido propandioico o acido malonico

$HOOC-CH_2- CH_2- CH_2-COOH$ acido pentandioico o acido glutarico.
Gli **acidi ftalici** sono acidi bicarbossilici derivati dal benzene.

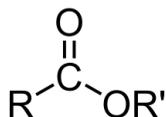
COOH
COOH

Acido ftalico

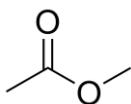
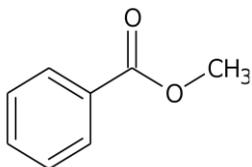
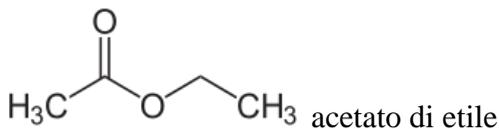
Gli acidi poli-carbossilici sono acidi più forti di quelli monocarbossilici.

23.15 Derivati degli acidi carbossilici

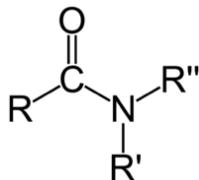
I derivati degli acidi carbossilici sono composti in cui il gruppo ossidrilico è stato sostituito da altri gruppi, tali derivati danno per idrolisi i corrispondenti acidi carbossilici. I derivati hanno tutti in comune il **gruppo acilico** che è il gruppo carbossilico senza ossidrile (OH), per i derivati alifatici è R-C=O e per quelli aromatici è Ar-C=O.

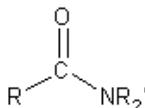
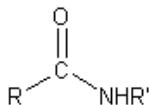
Esteri
Gli esteri sono i più importanti derivati degli acidi carbossilici, essi si ottengono sostituendo l'ossidrile contenuto nel gruppo carbossilico con un gruppo –OR' in cui R può essere un radicale alchilico o arilico, la formula generale è:

O
C
R OR'

Per quanto riguarda la denominazione di tali composti essa è analoga ai sali, si usa il suffisso –ato per la parte acilica e il suffisso –ile per la parte alchilica, come vediamo in basso negli esempi:

O
O
acetato di metile

acetato di etile

benzoato di metile

Sono generalmente insolubili in acqua, ma solubili nei solventi organici al punto da essere essi stessi considerati solventi.
Proprietà degli esteri: sono composti moderatamente polari, ma non danno luogo a legami a idrogeno tra di essi, perciò sono poco solubili in acqua e volatili.
Tra le reazioni più importanti degli esteri ricordiamo l'idrolisi che è la reazione inversa dell'esterificazione, quando essa avviene in ambiente basico prende il nome di **saponificazione** e porta alla formazione di un alcool o di un fenolo e di un sale.

Ammidi
Le ammidi sono considerate derivati di acidi carbossilici in cui l'ossidrile è sostituito da un gruppo amminico.
La struttura generale di un ammide è:

Struttura generale di un ammide

Se R' e R'' sono idrogeni l'ammide sarà **primaria**, l'ammide è **secondaria** se uno solo tra R' ed R'' è un idrogeno, se nessuno dei due è un idrogeno l'ammide è **terziaria**:

ammide secondaria ammide terziaria

All’azoto del gruppo amminico possono essere legati due radicali uno alchilico e uno arilico, oppure due atomi di idrogeno, se si verifica quest’ultimo caso si hanno ammidi semplici negli altri due casi si hanno ammidi **mono-** e **bi-sostituite.**

Per la denominazione si fa seguire il suffisso –**ammide** alla radice dell’acido da cui derivano.

Se vi sono ammidi sostituite, ai nomi dei radicali si fa precedere la lettera N.

Approfondimenti

Le aldeidi e i chetoni, esperienza di laboratorio
http://www.itchiavari.org/chimica/lab/aldchet.html
Esperienza di laboratorio gli alcooli
http://www.itchiavari.org/chimica/lab/alcooli.html
Esperienza in laboratorio sugli acidi carbossilici
http://www.itchiavari.org/chimica/lab/acidicar.html
Aldeidi e chetoni, video
http://www.youtube.com/watch?v=TnDgzEhVo1o
Acidi carbossilici, video
http://www.youtube.com/watch?v=5ihZQNLg9Ys

Test di fine capitolo

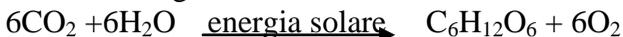
24 Le biomolecole

24.1 Le molecole biologiche

Gli esseri viventi sono costituiti da biomolecole o molecole biologiche, che sono composti organici contenenti carbonio e appartenenti a carboidrati, grassi, proteine e acidi nucleici.
Molte di esse hanno grandi dimensioni e perciò vengono chiamate **macromolecole**.
Sono maggiormente **polimeri** cioè formate da più unità dette **monomeri**. La sintesi di un polimero avviene attraverso un processo che prende il nome di **condensazione**, esso consiste nella formazione di un legame covalente tra le estremità di due unità monomeriche, in particolare un gruppo ossidrilico dell'estremità di un monomero si lega ad un idrogeno dell'estremità di un altro monomero, dall'unione dei due monomeri viene rilasciato un idrogeno ed un ossidrile che formeranno una molecola d'acqua.
Nella cellula può avvenire anche il processo inverso alla sintesi cioè la degradazione di macromolecole per liberare i monomeri che le formano, questi ultimi serviranno poi per diverse reazioni nella cellula.
La rottura dei polimeri prende il nome di **idrolisi**.
Le macromolecole possono dare origine a molecole **ibride** cioè formate da molecole di diversa natura, ad esempio le glicoproteine che si formano dall'unione di residui glucidici e proteici, queste hanno proprietà chimiche diverse sia dai glucidi che dalle proteine

24.2 I carboidrati

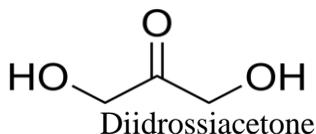
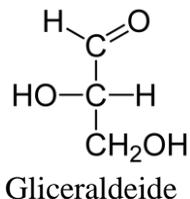
I carboidrati sono composti presenti in tutti gli animali e in tutte le piante, essi sono fondamentali per lo svolgimento delle funzioni vitali, da essi gli organismi ottengono energia mediante reazioni chimiche che scindono legami chimici delle molecole.
In natura vengono sintetizzati dagli organismi vegetali mediante la fotosintesi clorofilliana, un processo che parte da anidride carbonica ed acqua in presenza di energia solare e clorofilla:

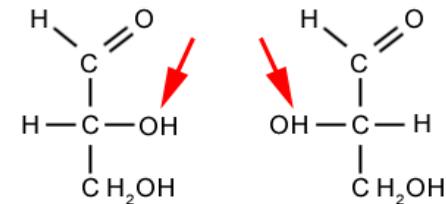
$$6CO_2 + 6H_2O \xrightarrow{\text{energia solare}} C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

Il termine carboidrato è dovuto al fatto che le formule di tali composti potevano essere espresse come idrati di carbonio.
Essi sono formati da atomi di carbonio, idrogeno e ossigeno, la cui formula generale è: $\mathbf{C_nH_{2n}O_n}$ dove $_n$ è un numero intero, generalmente corrisponde a 5 o 6 o è un multiplo di questi numeri. Oppure può essere scritta come $\mathbf{C_n(H_2O)_m}$ nei monosaccaridi **n=m.**
Questi composti vengono denominati anche **glucidi** e **zuccheri**, per il loro sapore dolciastro.
A seconda della loro struttura possono essere classificati in **monosaccaridi**, **oligosaccaridi** e **polisaccaridi**, il termine saccaride deriva dal latino e significa dolce.

24.3 Monosaccaridi

I monosaccaridi possono essere costituiti da tre, quattro, cinque o sei atomi di carbonio e vengono classificati rispettivamente in **triosi, tetrosi, pentosi ed esosi**, i più diffusi in natura sono i pentosi e gli esosi. Un'ulteriore classificazione può essere fatta in **aldosi** e **chetosi** in base alla natura del carbonile presente nei carboidrati che può essere aldeidico o chetonico.
I gruppi funzionali presenti nei monosaccaridi e in tutti gli altri carboidrati sono: l'ossidrile (OH), il gruppo aldeidico R–C(=O)–H e il gruppo chetonico R–C(=O)–R' .
In natura sono presenti solo due triosi: la gliceraldeide e il diidrossiacetone:

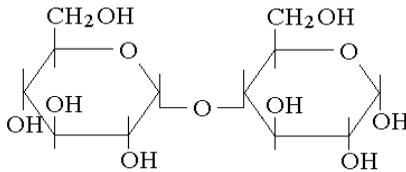
Gliceraldeide

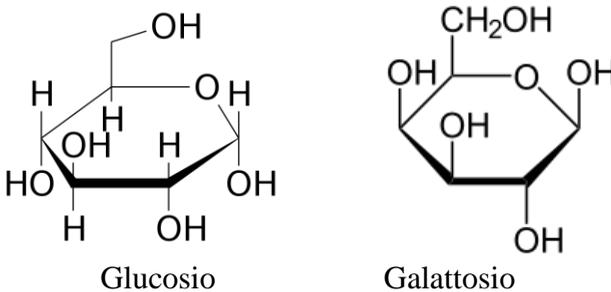
Diidrossiacetone

In natura i più diffusi sono aldoesosi e chetoesosi tra cui i più importanti sono glucosio e fruttosio.

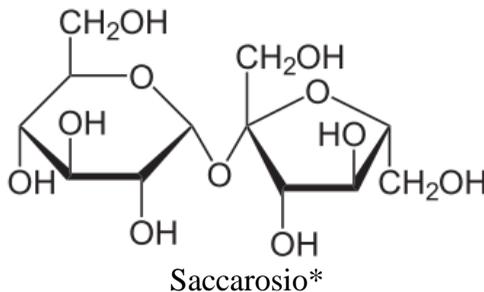
Dato che un composto possiede molti atomi di carbonio asimmetrici C*, vi sono molti isomeri, il numero di questi ultimi è dato da 2^n in cui n è il numero di C* contenuti nel composto.
Esistono due configurazioni D ed L, i glucidi più importanti dal punto di vista biologico sono quelli che hanno configurazione D cioè con l'ossidrile a destra mentre quelli L sono gli enantiomeri con l'ossidrile a sinistra, in tutti e due i casi in alto si pone il carbonio più ossidato (CHO).

D gliceraldeide L gliceraldeide

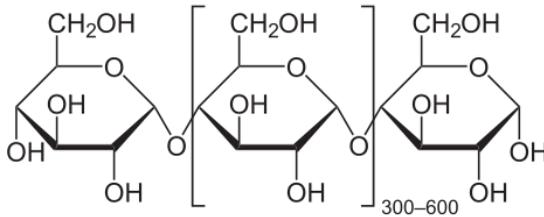
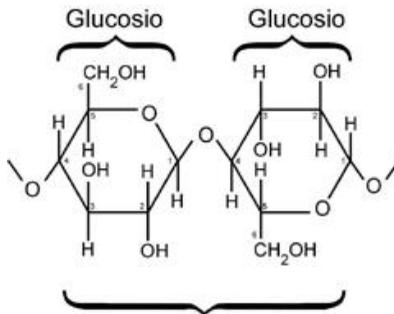
Per gli altri monosaccaridi, con quattro, cinque e sei atomi di carbonio, la configurazione D o L dipende dal carbonio asimmetrico più lontano dal gruppo aldeidico o chetonico. Se questo carbonio porta il gruppo OH a destra la configurazione è D, se lo porta a sinistra è L.
I monosaccaridi non sono costituiti da catene di carbonio lineari ma in realtà esistono in forma **semiacetalica ciclica**, conseguente ad un' interazione intramolecolare tra il gruppo carbonilico e uno dei gruppi alcolici.
In seguito alla ciclizzazione si forma un ulteriore carbonio asimmetrico corrispondente al C-1 negli aldosi e C-2 nei chetosi, quindi la forma ciclica presenta due isomeri **α** e **β** diversi per l'orientamento spaziale dei gruppi ossidrilici legati a C-1, quando l'ossidrile è segnato verso il basso nella formula la forma è **α** se invece è segnato verso l'alto la forma è **β.**
In natura queste due forme si trovano in diverse percentuali, la forma β è quella che prevale ed è la più stabile, esse sono interconvertibili quindi la chiusura dell'anello non è definitiva.

24.4 Oligosaccaridi

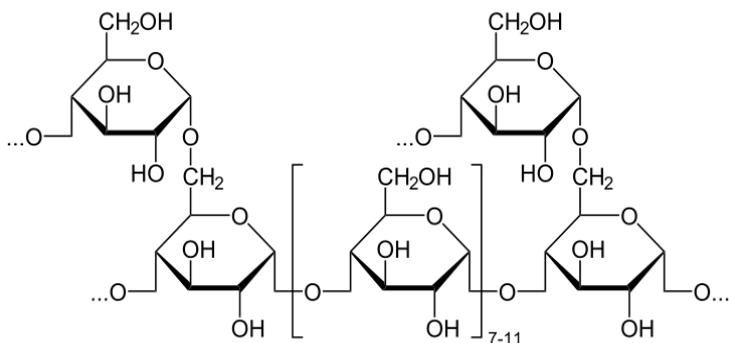
Gli oligosaccaridi sono polimeri dei monosaccaridi, derivanti dalla condensazione di 2-5 molecole di monosaccaride, con la perdita di acqua, il legame che li unisce prende il nome di glicosidico. Tra gli oligosaccaridi i più comuni sono i **disaccaridi**, costituiti da due molecole di monosaccaridi tra di essi i più comuni sono: maltosio, lattosio e saccarosio.
Il **maltosio** è formato da due molecole di glucosio e si forma per idrolisi dell'amido:

Il **lattosio** è formato da una molecola di glucosio e una di galattosio, esso è lo zucchero presente nel latte:

Glucosio Galattosio

Il saccarosio è costituito da glucosio e fruttosio, esso è il comune zucchero da tavola:

Saccarosio*

24.5 Polisaccaridi

I **polisaccaridi** sono polimeri formati da molte molecole di monosaccaride, in base alle molecole che li costituiscono possono essere classificati in **omopolisaccaridi** se esse sono uguali, **eteropolisaccaridi** se sono diverse.
Tra gli omopolisaccaridi i più importanti sono cellulosa, amido e glicogeno, tutti polimeri del glucosio.
La **cellulosa** è costituita da molecole lineari non ramificate di glucosio circa 1500, con legami 1-4.
L'**amido** è costituito da una miscela di polisaccaridi l'amilosio (lineare) e l'amilopectina (ramificata), entrambi costituiti da molecole di glucosio unite da legami 1-4.

*Amido**

*Cellulosa**

Il **glicogeno** ha una struttura simile a quella dell'amido, ma presenta maggiori ramificazioni, ancora più che l’amilopectina. Lungo la catena principale (lineare) i residui di glucosio si legano con legami 1-4, poi ogni 8-10 residui si hanno ramificazioni con legame 1-6.

Struttura schematica del glicogeno

Test di fine capitolo

25 I lipidi

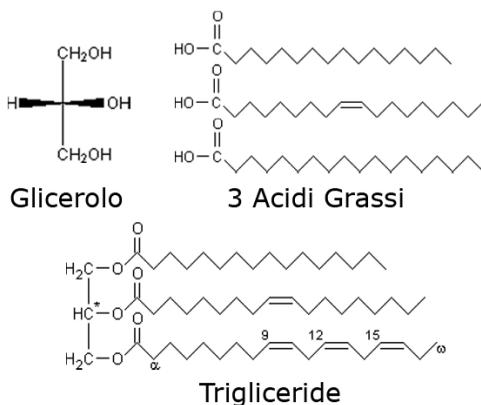
25.1 Classificazione dei lipidi

I lipidi sono una classe di composti molto varia, costituiti da lunghe catene di atomi di carbonio e idrogeno, sono caratterizzati dall'insolubilità in acqua, quindi sono **idrofobici**, ma sono solubili in solventi apolari come benzene, cloroformio ed etere, quindi sono **lipofilici**.
I lipidi nel mondo animale e vegetale svolgono funzione di riserva energetica e sono alla base della struttura delle membrane biologiche e nella composizione delle vitamine liposolubili.
Sono divisi in due grandi classi: i **lipidi semplici** (trigliceridi, cere e steroidi) e i **lipidi complessi** (fosfolipidi, glicolipidi e lipoproteine).

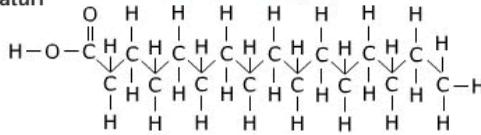
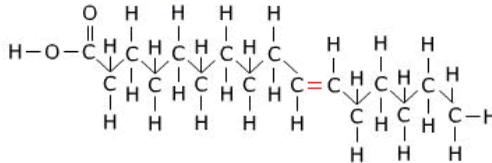
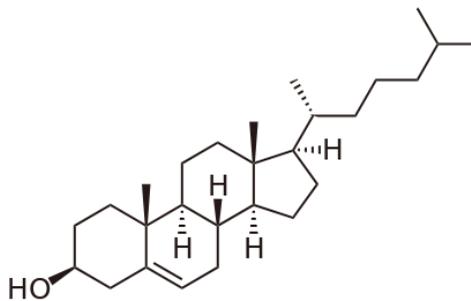
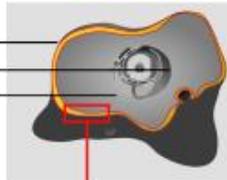
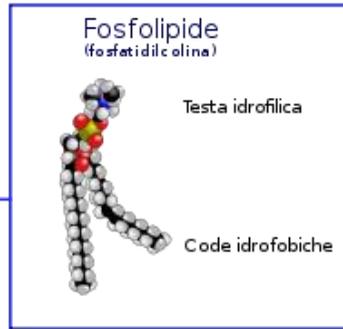
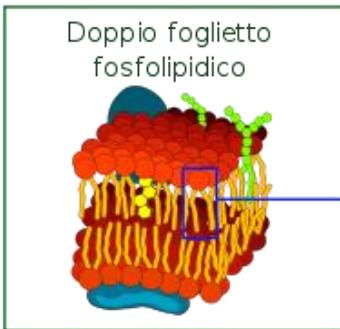
25.2 Lipidi semplici

I **trigliceredi** o **triesteri del glicerolo** sono formati da una molecola di glicerolo o glicerina a cui si legano tre molecole di acidi grassi:

Glicerolo 3 Acidi Grassi

Trigliceride

Gli acidi grassi sono formati da una lunga catena carboniosa in genere formata da 16/18 atomi di carbonio, e in base alla presenza o all'assenza di doppi legami nella catena carboniosa, si suddividono in **acidi grassi insaturi** se vi sono i doppi legami, **acidi grassi saturi** se non vi sono doppi legami. Generalmente sono saturi quelli di origine animale e insaturi quelli di origine vegetale.

ACIDI GRASSI

saturi

insaturi

Le **cere** sono composti di origine animale e vegetale, esse sono miscele eterogenee di alcoli, chetoni, alcani e monoesteri di acidi grassi. Sia la porzione acida che quella alcolica portano lunghe catene carboniose sature. Sono insolubili in acqua, in natura si trovano sull'epidermide degli insetti proteggendoli dalla disidratazione e ricoprono la superficie di alcune parti di piante che si trovano in luoghi aridi per proteggerle da un'eccessiva traspirazione.
Gli **steroidi** sono lipidi con diverse tipologie strutturali ma accomunati da una struttura di base a quattro anelli condensati, tre dei quali a sei termini e uno a cinque termini al quale si legano diversi gruppi funzionali. Gli steroidi sono prodotti a partire dal **colesterolo**, una molecola contenente 27 atomi di carbonio, presente nella membrana plasmatica delle cellule animali in cui ne regola la permeabilità e conferisce stabilità, quindi è molto importante per l'organismo ma un' eccessiva presenza nel sangue può essere dannosa.

Struttura del colesterolo

Membrana plasmatica

25.3 Lipidi complessi

I **fosfolipidi** derivano dall’esterificazione del glicerolo che è legato a due molecole di acido grasso e a una molecola di acido fosforico sostituito che prende il nome di gruppo fosfato.
Questa particolare struttura spiega il ruolo delle funzioni delle membrane cellulari formate da un doppio strato fosfolipidico in cui sono inserite proteine, glicoproteine e colesterolo, e gli permette un particolare comportamento in acqua. La parte formata dal gruppo fosfato e dal glicerolo che nel complesso prende il nome di **testa** è idrofila. Invece i due acidi grassi detti **coda** rappresentano la parte idrofoba. In acqua i fosfolipidi si affiancano allineando le code idrofobe e rivolgendo verso l’esterno le teste idrofile.

Approfondimenti

Biomolecole, lipidi, proteine e acidi, video
http://www.youtube.com/watch?v=FePMqo2Jmco

Test di fine capitolo

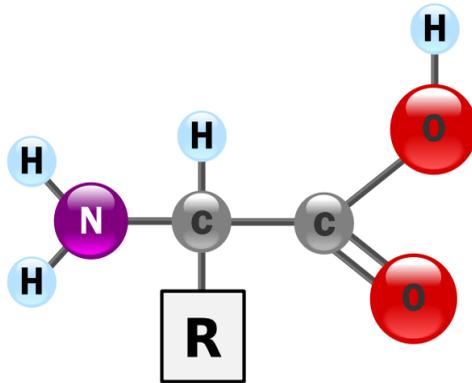
26 Le proteine

26.1 Classificazione delle proteine

Le proteine sono polimeri formati da **amminoacidi**, legati tra loro da **legami ammidici** o **peptidici**, esse sono molto variabili per forme e funzioni:

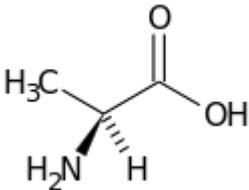
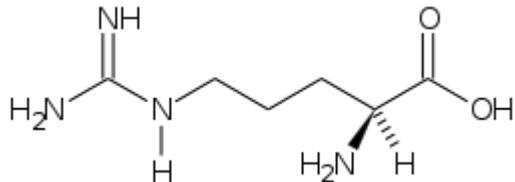
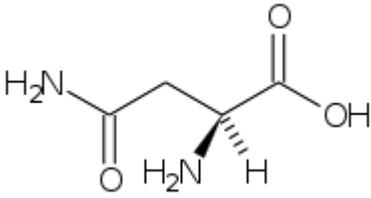
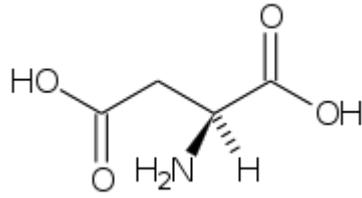
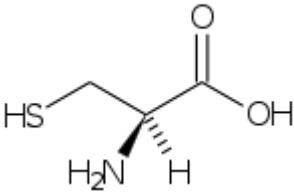
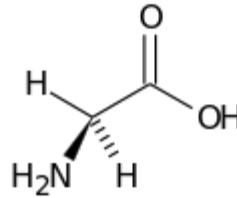
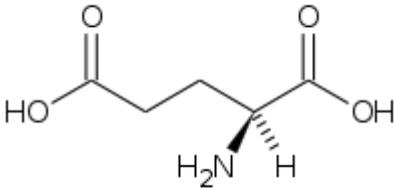
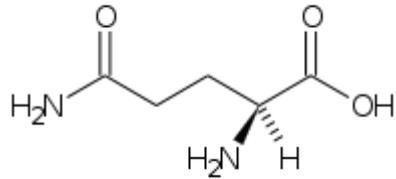
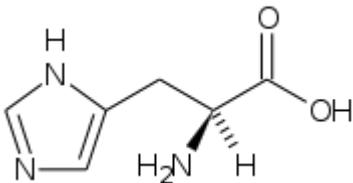
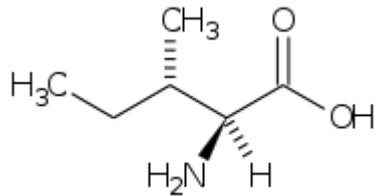
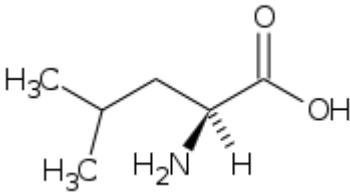
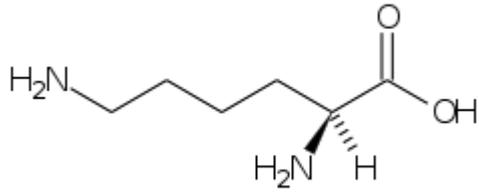
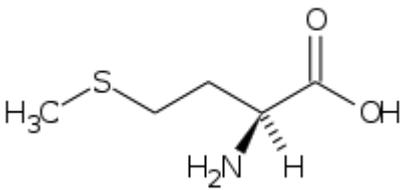
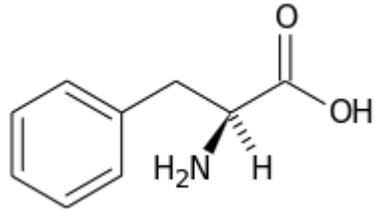
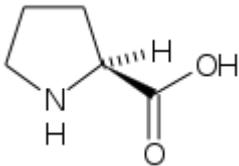
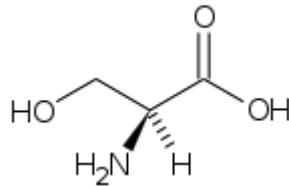
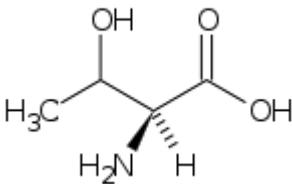
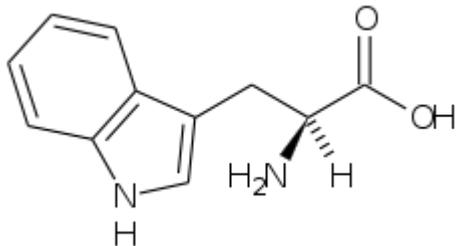
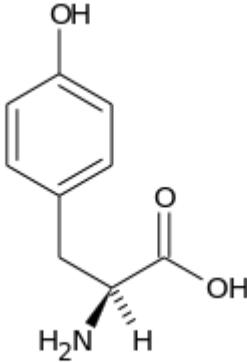
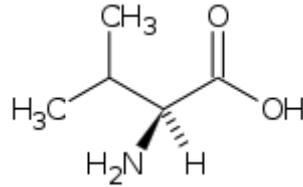
- le **proteine strutturali** svolgono funzioni plastiche e di sostegno alle cellule dell’organismo, quelle più importanti sono il collagene e l’elastina la prima dà resistenza ai tessuti l’altra elasticità;
- gli **enzimi** sono proteine catalitiche in quanto accelerano le reazioni biologiche;
- le **proteine di trasporto**, importanti per il passaggio di sostanze attraverso le membrane cellulari;
- le **proteine di protezione**, come gli anticorpi che hanno il compito della difesa dell’organismo;
- le **proteine contrattili**, come la miosina e l’actina che permettono la contrattilità nelle cellule dei muscoli;
- le **proteine regolatrici**, come gli ormoni tra cui ricordiamo l’insulina che regola la glicemia.

26.2 Gli amminoacidi

Gli **aminoacidi** indicati con la sigla **aa**, sono i monomeri delle proteine, essi sono 20 ma costituiscono migliaia di proteine, la formula generale degli amminoacidi è:

Struttura generica di un amminoacido

Tutti gli amminoacidi eccetto la glicina nella quale il gruppo laterale R è un idrogeno, presentano un centro stereogeno in quanto presentano un carbonio centrale (α) a cui sono legati quattro diversi sostituenti:

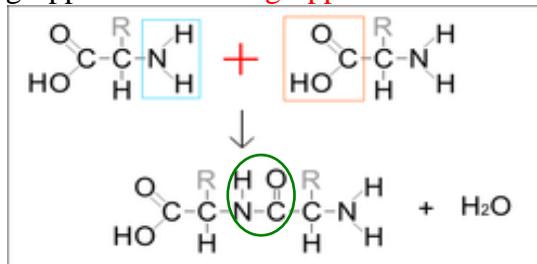
- NH_2 (un gruppo amminico);
- COOH (un gruppo carbossilico);
- H (un atomo di idrogeno);
- R (un gruppo laterale diverso per ogni amminoacido).

La presenza del centro stereogeno ne permette la distinzione in due forme isomeriche, **D** ed **L**, in natura gli amminoacidi che compongono le proteine sono per lo più quelli della serie L.
Di seguito possiamo vedere i venti amminoacidi con i rispettivi nomi e con le iniziali di tre lettere:

(+) Alanina (Ala, A) (+) Arginina (Arg, R)

(—) Asparagina (Asn, N)

(+) Acido aspartico (Asp, D)

(—) Cisteina (Cys, C)

Glicina (Gly, G)

(+) Acido glutammico (Glu, E)

(+) Glutammina (Gln, Q)

(—) Istidina (His, H)

(+) Isoleucina (Ile, I)

(—) Leucina (Leu, L)

(+) Lisina (Lys, K)

(—) Metionina (Met, M)

(—) Fenilalanina (Phe, F)

(—) Prolina (Pro, P)

(—) Serina (Ser, S)

(—) Treonina (Thr, T)

(—) Triptofano (Trp, W)

(—) Tirosina (Tyr, Y) (+) Valina (Val, V)

Le caratteristiche chimiche degli amminoacidi variano in base al **gruppo** funzionale che è presente nel gruppo laterale (R), della molecola. In base alla carica del gruppo laterale gli amminoacidi si possono classificare in **acidi** (acido aspartico e acido glutammico), **basici** (lisina, arginina e istidina), **neutri polari** (asparagina, glutammina, serina, treonina e tirosina) e **neutri non polari** (glicina, alanina, valina, leucina, isoleucina, prolina, fenilalanina, triptofano, metionina, cisteina).

26.3 Il legame peptidico

Una cellula per sintetizzare una proteina ricorre ad una reazione di condensazione che avviene mediante l'eliminazione di una molecola d'acqua legante il gruppo amminico di un amminoacido e quello carbossilico di un altro amminoacido, si forma in questo modo un legame covalente detto **peptidico** o **ammidico**.

gruppo amminico gruppo carbossilico

Legame peptidico

L'unione tra due aminoacidi lascia alle estremità della catena aminoacidica due gruppi liberi, ciò permette di distinguere l'inizio e la fine di una catena, in genere l'estremità libera che presenta il gruppo amminico detta **N-terminale** è l'inizio, la fine è rappresentata dal gruppo carbossilico libero presente all'altra estremità della catena detta estremità **C-terminale.**
Gli aminoacidi attraverso il legame peptidico si incatenano nei **peptidi** e nelle **proteine**, quando una molecola è formata solo da due amminoacidi prende il nome di **dipeptide**.

26.4 Struttura delle proteine

Le diverse funzioni delle proteine dipendono dalla struttura che a sua volta dipende da:

- sequenza degli aminoacidi nella catena;
- disposizione tridimensionale che presentano le catene nello spazio;
- ulteriori torsioni;
- presenza di più sub-unità.

La **struttura primaria** è la sequenza aminoacidica nella catena, quindi l'ordine con cui gli aminoacidi si susseguono nella catena, essa determina la forma e il comportamento della proteina.
La **struttura secondaria** è data dai ripiegamenti della proteina che si realizzano in seguito alla formazione di legami a idrogeno, le più note sono:

- **α-elica** che dà la forma ad elica alla proteina, l'elevato numero di legami a idrogeno che si realizza in tale struttura stabilizza l'elica, essa si ritrova nella miosina dei muscoli e nella cheratina dei capelli;
- **foglietto a pieghe o β-foglietto**, le unità che si ripetono in questo prendono una disposizione parallela tenuta insieme da legami idrogeno e si ritrova nella fibroina della seta.

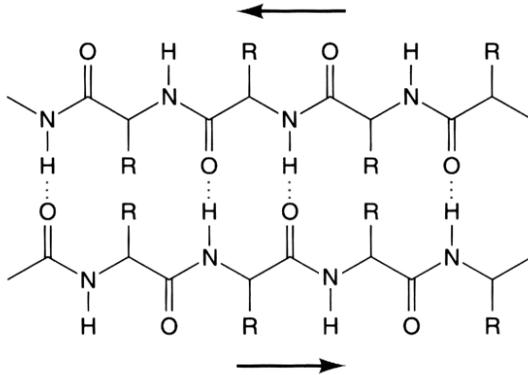
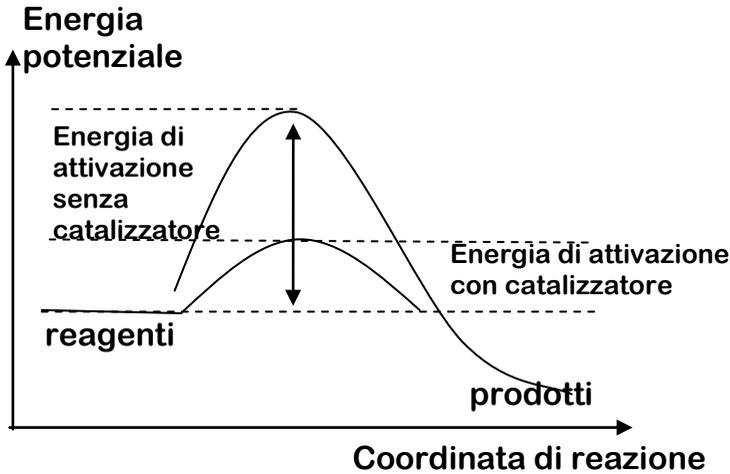



Diagramma di un foglietto β. Sono evidenziati i legami idrogeno tra i due filamenti peptidici.

La **struttura terziaria** è data dalle ulteriori torsioni della molecola dovute ai legami disolfuro, alla polarità e apolarità dei gruppi laterali, alla loro forma e alla capacità di formare legami a idrogeno.
I legami di solfuro sono, oltre al legame peptidico che unisce gli amminoacidi, l'unico tipo di legame covalente presente nelle proteine. Esso collega tra di loro due unità di sistema non contigue perché queste possiedono nel gruppo R (variabile) un gruppo solfidrico –SH, in posizione terminale, che facilmente si ossida formando un legame di solfuro –S-S-.
La **struttura quaternaria** è data dall'associazione di più unità peptidiche, essa è stabilizzata da interazioni non covalenti come i legami a idrogeno e i legami ionici. L'emoglobina è un esempio di proteina con struttura quaternaria, formata da quattro unità peptidiche, due di tipo α e due di tipo β, tenute insieme da interazioni idrofobe, legami a ponte di idrogeno e legami ionici.

26.5 Gli enzimi

Gli enzimi sono proteine che modificano la velocità di una reazione accelerandola, essi infatti abbassano l'**energia di attivazione** necessaria per innescare una reazione.

Gli enzimi si dividono in **classi** aventi diverse funzioni:

- **ossidoriduttasi** che catalizzano il trasferimento di elettroni;
- **transferasi** che catalizzano il trasferimento di gruppi chimici;
- **idrolasi** che catalizzano le rotture di molecole mediante l'addizione di acqua;
- **liasi** che catalizzano l'addizione di gruppi chimici ai doppi legami, o la sottrazione di gruppi con formazione di legami doppi; si tratta di enzimi capaci di catalizzare la reazione nei due sensi;
- **ligasi** che catalizzano la formazione di legami;
- **isomerasi** che catalizzano lo spostamento di gruppi in una molecola.

La molecola che un enzima trasforma è denominata **substrato**, e quella che si forma è detta **prodotto**. Ogni enzima ha un sito specifico in cui avviene la reazione che è il **sito attivo**, esso si presenta come una ripiegatura, e determina la **specificità** dell'enzima, infatti il substrato si lega in modo specifico nel sito attivo proprio come fa una chiave con la serratura.

La proteina enzimatica può essere associata ad una porzione non proteica, se quest'ultima è legata in maniera stretta alla porzione proteica prende il nome di **gruppo prostetico**, se si dissocia facilmente

è chiamata **coenzima,** entrambi sono responsabili dell'attivazione dell'enzima.
La velocità di una reazione dipende dalle concentrazioni di substrato ed enzima, dal pH e dalla temperatura.
L'enzima reagendo col substrato forma un intermedio enzima-substrato, che darà luogo al prodotto rilasciando l'enzima.
Una volta avvenuta la reazione, la cellula blocca l'enzima attraverso meccanismi di feedback, in cui subentra un ulteriore sito enzimatico che è il **sito regolatore** o **allosterico**, che legandosi all'eccesso di prodotto modifica e blocca il sito attivo.

Test di fine capitolo

27 Gli acidi nucleici

27.1 DNA ed RNA

Il DNA (**acido deossiribonucleico**) è contenuto nel nucleo cellulare, è l'unica molecola capace di autoduplicarsi, svolge un ruolo importante nella conservazione e trasmissione dei caratteri ereditari e nella sintesi delle proteine.
In natura oltre al DNA esiste un altro acido nucleico che è **RNA** (**acido ribonucleico**), presente per lo più nel citoplasma cellulare e una parte minima è contenuta nel nucleolo. È distinto in tre tipologie:

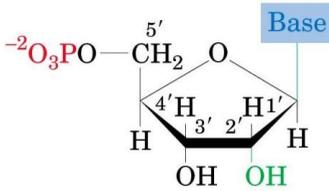
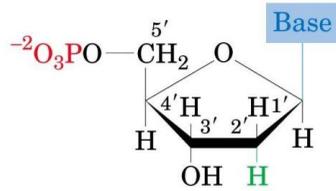
- **mRNA (RNA messaggero)** che costituisce circa il 5% dell'RNA cellulare, col compito di trascrivere il codice genetico contenuto nel DNA (la corrispondenza tra basi del DNA e sequenza aminoacidica delle proteine) funge da stampo per la sintesi delle proteine;
- **rRNA (RNA ribosomiale)** che costituisce circa l'80% dell'RNA cellulare, è il costituente principale dei ribosomi;
- **tRNA (RNA transfer)** che costituisce circa il 15% dell'RNA cellulare, trasporta gli aminoacidi dal citoplasma sui ribosomi per la formazione di legami peptidici in base alla sequenza stabilita dall'mRNA.

27.2 Costituenti degli acidi nucleici

Gli acidi nucleici sono polimeri di **nucleotidi**, questi ultimi sono formati da:

- un monosaccaride a cinque atomi di carbonio;
- una base azotata;
- un gruppo fosfato.

In base al monosaccaride che li costituisce i nucleotidi possono essere distinti in due tipi:

1. **ribonucleotidi** se il monosaccaride è il ribosio;
2. **deossiribonucleotidi** se il monosaccaride è il deossiribosio, questo presenta un ossigeno in meno rispetto al ribosio.

ribonucleotide deossiribonucleotide

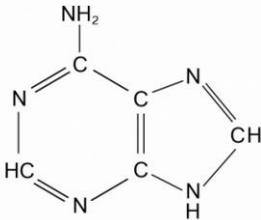
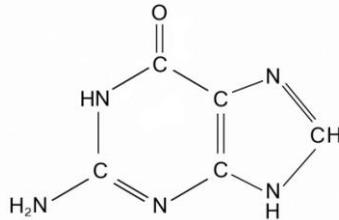
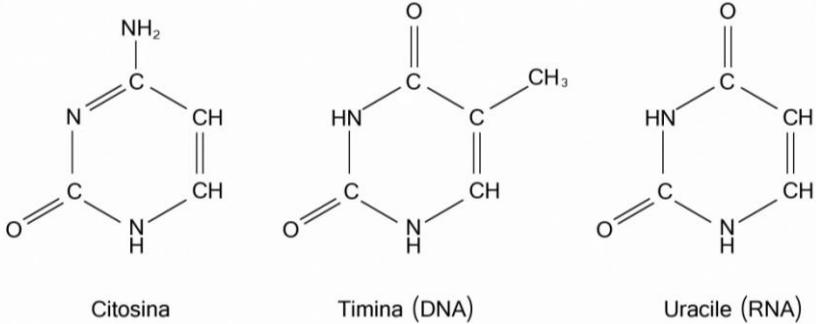
I ribonucleotidi si trovano nell’RNA mentre i deossiribonucleotidi nel DNA.
Le basi azotate, sono dei composti ciclici che si dividono in:

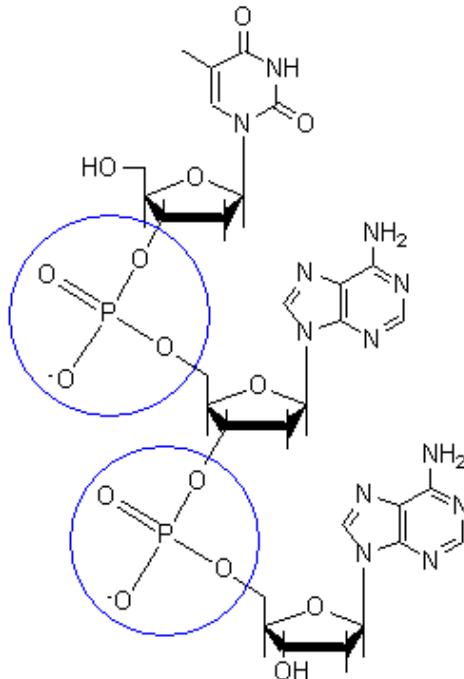
- **purine** (formate da due anelli) **adenina** (**A**) e **guanina** (**G**);
- **pirimidine** (formate da un unico anello) **citosina** (**C**), **timina** (**T**) e **uracile** (**U**),

I ribonucleotidi le contengono tutte tranne la timina mentre i deossiribonucleotidi non contengono l’uracile.

Adenina Guanina

Purine

Citosina Timina (DNA) Uracile (RNA)

Piramidine

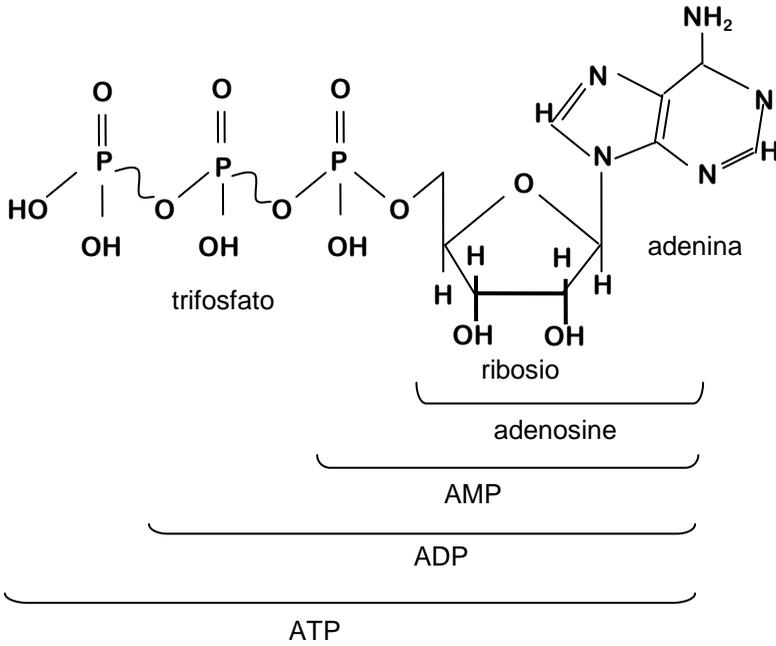
I gruppi fosfati legano i nucleotidi tra loro, attraverso i **legami fosfodiesterici** che si formano tra il gruppo fosfato di un nucleotide e l’ossidrile 5’ di un nucleotide successivo.

Rappresentazione di legami fosfodiesterici tra nucleotidi in un filamento di DNA.

Il polinucleotide presenta una porzione che non muta che è lo **scheletro**, formata dall'alternarsi dei gruppi fosfati e dei monosaccaridi e una porzione che muta data dalla sequenza delle basi azotate grazie alla quale può essere codificata l'informazione genetica.

27.3 Differenze tra DNA ed RNA

Nel paragrafo precedente sono state già viste delle differenze tra DNA e RNA, il DNA è formato da deossiribonucleotidi mentre l'RNA da ribonucleotidi, tra le basi pirimidiniche la timina presente nel DNA è sostituita dall'uracile nell'RNA.
L'RNA è formato da una **catena singola** di polinucleotidi, mentre il DNA è formato da **due catene** polinucleotidiche a elica (doppia elica) legate tra loro grazie ai legami a idrogeno che si formano tra le basi azotate. Questi legami possono formarsi solo tra adenina e timina, oppure tra citosina e guanina, tale corrispondenza tra le basi è denominata **complementarità.** Tra adenina e timina si formano due legami a idrogeno e tra citosina e guanina se ne formano tre.
Il modello a doppia elica fu proposto da Watson e Crick nel 1953, le due catene di DNA presentano un orientamento spaziale opposto.

27.4 Nucleotidi non contenuti negli acidi nucleici

La struttura nucleotidica può essere presente anche in altre molecole biologiche, tra cui ricordiamo l'**ATP** (**adenosintrifosfato**), una molecola che gioca un ruolo fondamentale nel metabolismo energetico. Infatti il legame tra i gruppi fosforici ha un alto contenuto energetico e libera una grande quantità di energia quando si idrolizza ad **ADP** (**adenosindifosfato**), e successivamente ad AMP (**adenosinmonofosfato).**

Test di fine capitolo

Indice delle immagini Creative Commons utilizzate

Foto di copertina: “Chemistry Lab Equipment” by sheepfur
http://www.flickr.com/photos/nabeelah/14116806/
Tubo catodico
http://it.wikipedia.org/wiki/File:Kat%C3%B3dsugarak_m%C3%A1gneses_mez%C5%91ben(2).jpg
Propagazione di un’onda elettromagnetica
http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/3/35/Onde_electromagnetique.svg
Effetto fotoelettrico
http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/f/f5/Photoelectric_effect.svg
Spettro elettromagnetico
http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/f/fc/Spectre.svg
Diagramma della tavola periodica, che mette in evidenza i diversi blocchi
http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/a/a6/Periodic_Table_2.svg
Tavola periodica degli elementi
http://it.wikipedia.org/wiki/Tavola_periodica_degli_elementi
Legame singolo tra due atomi di carbonio
Legame doppio tra due atomi di carbonio
Legame triplo tra due atomi di carbonio
http://it.wikipedia.org/wiki/Lunghezza_di_legame
Forma degli orbitali sp3 del carbonio
http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/9/9f/Sp3-Orbital.svg
Orbitale molecolare σ
http://upload.wikimedia.org/wikipedia/it/6/68/Orbitale_molecolare_sigma.png
Orbitale molecolare π
http://upload.wikimedia.org/wikipedia/it/1/15/Orbitale_molecolare_pigreco.png
Rappresentazione grafica degli orbitali ibridi sp, sp2, sp3
http://upload.wikimedia.org/wikipedia/it/0/0f/Orbitale_orbitali_ibridi.JPG
Rappresentazione del legame idrogeno che si instaura tra più molecole di acqua
http://upload.wikimedia.org/wikipedia/it/b/b6/Legami_a_idrogeno_3D.png
Viscosità del miele
http://www.flickr.com/photos/papisc/2403685334/in/photostream/
Alcuni insetti sfruttano la tensione superficiale per "camminare" sull'acqua
http://it.wikipedia.org/wiki/Tensione_superficiale
Effetto Tyndall
http://it.wikipedia.org/wiki/File:Crepuscular_rays_in_ggp_2.jpg
Rappresentazione degli orbitali atomici dell’idrogeno
http://it.wikipedia.org/wiki/File:HAtomOrbitals.png
Elettrolita (idrossido di potassio) fuoriuscito da una pila alcalina danneggiata
http://it.wikipedia.org/wiki/File:LeakedBattery_2701a.jpg
Pressione osmotica
http://commons.wikimedia.org/wiki/File:%C3%93smosis_es.svg
Fuochi d’artificio
http://www.flickr.com/photos/conanil/5890769552/
Chiodi arrugginiti
http://www.flickr.com/photos/sergio62/7564212332/
Grotta
http://www.flickr.com/photos/chiaramarra/1252210990/
Il triangolo del fuoco
http://it.wikipedia.org/wiki/File:Triangolo_del_fuoco.svg
Cartine indicatrici universali
http://en.wikipedia.org/wiki/File:Universal_indicator_paper.jpg
Piaccametri
http://it.wikipedia.org/wiki/File:Ph-measurement.jpg

Una reazione redox
http://it.wikipedia.org/wiki/File:Redox_reaction.png
Molecola di metano e formula tridimensionale
http://it.wikipedia.org/wiki/File:Methane-CRC-MW-3D-balls.png
Molecola di etano e formula di struttura
http://it.wikipedia.org/wiki/File:Ethane-3D-balls.png
Immagine e formula di struttura della molecola di etene
http://it.wikipedia.org/wiki/File:Ethylene-CRC-MW-3D-balls.png
Formula di struttura e immagine e della molecola di etino
http://it.wikipedia.org/wiki/File:Etino_struttura_modello.PNG
Modelli molecolari di due enantiomeri di un generico aminoacido
http://it.wikipedia.org/wiki/File:Chirality_with_hands.svg
Molecola di alcol terziario
http://it.wikipedia.org/wiki/File:Alcohol.png
Il fenolo
http://it.wikipedia.org/wiki/File:Phenol_chemical_structure.png
Formula di struttura generale di un etere
http://it.wikipedia.org/wiki/File:Ether-(general).png
Il metantiolo è il più semplice dei mercaptani
http://it.wikipedia.org/wiki/File:Methanethiol-2D.png
Tautomeria cheto-enolica
http://it.wikipedia.org/wiki/File:Tautomeria_chetoenolica.svg
Modello molecolare di un acido carbossilico
http://it.wikipedia.org/wiki/File:Carboxylic-acid-group-3D.png
Diagramma di un foglietto β
http://it.wikipedia.org/wiki/File:BetaPleatedSheetProtein.png
Saccarosio
http://it.wikipedia.org/wiki/File:Saccharose2.svg
Amido
http://it.wikipedia.org/wiki/File:Amylose2.svg
Cellulosa
http://it.wikipedia.org/wiki/File:Cellulosa1.jpg
Struttura schematica del glicogeno
http://en.wikipedia.org/wiki/File:Glykogen.svg
Proiezione di Fischer come proiezione della molecola su un piano
http://it.wikipedia.org/wiki/Proiezione_di_Fischer
Addizione elettrofila
http://it.wikipedia.org/wiki/Addizione_elettrofila
Regola di Markovnikov nella reazione del propene
http://en.wikipedia.org/wiki/File:MarkovnikovRulePropeneHBr.svg
Struttura del colesterolo
http://it.wikipedia.org/wiki/File:Cholesterol.svg
Struttura generica di un amminoacido
http://it.wikipedia.org/wiki/File:AminoAcidball.svg
Legame peptidico
http://it.wikipedia.org/wiki/File:Nuovo-33.png
Meccanismo di reazione della sostituzione elettrofila aromatica
http://it.wikipedia.org/wiki/File:Electrophilic_Substitution_V.1.svg